



Lídia Sofia do Carmo Ricardo
Licenciada em Engenharia dos Materiais

Transístores de efeito de campo de silício cristalino obtidos pelo método de pré-deposição de dopante a baixa temperatura

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Professor Doutor Guilherme António Rodrigues Lavareda,
Professor Auxiliar, FCT-UNL
Co-orientador: Professor Doutor Carlos Alberto Nunes de Carvalho, Professor
Auxiliar, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Rodrigo Ferrão de Paiva Martins
Arguente: Prof. Doutor Luís Miguel Nunes Pereira
Vogais: Prof. Doutor Guilherme António Rodrigues Lavareda
Prof. Doutora Ana Maria Heleno Branquinho de Amaral



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Maio de 2014

**Transístores de efeito de campo de silício cristalino obtidos pelo método de
pré-deposição de dopante a baixa temperatura**

© Lídia Sofia do Carmo Ricardo, 2014
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Esta tese não segue o novo acordo ortográfico.

Agradecimentos

A vida é cheia de seres humanos que fazem de nós pessoas melhores a todos os níveis, e a essas pessoas aqui fica o meu sincero e insuficiente obrigada.

Em primeiro lugar queria agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Guilherme Lavareda pelos seus ensinamentos, explicações, conselhos e paciência. Sem ele este trabalho seria impossível de concretizar! Obrigada pela confiança e pelo empenho em tudo o que faz! Obrigada pelo contágio do “bichinho de laboratório” que hoje vive em mim!

Ao meu co-orientador, Professor Doutor Carlos Alberto Nunes de Carvalho, pela discussões científicas, pelos electrões livres, pelos conselhos e críticas, pelas risadas, pela paciência e por tudo! Pela alegria!

Aos dois um MUITO OBRIGADA pelas pessoas fantásticas que são, o que faz de vós orientadores e professores excepcionais. Por muitas palavras que escreva, nada me parece suficiente.

À Professora Doutora Ana Branquinho pelo incentivo, pelas propostas científicas e conselhos. Obrigada por empurrar para a frente!

Agradeço a disponibilidade e o olhar atento do Professor Doutor Braz Fernandes, no que diz respeito às análises DRX. Ao Professor Doutor Rui Silva pela sua disponibilidade para análises SEM e à investigadora Daniela Gomes pelas análises obtidas.

Gostaria de agradecer ao financiamento da FCT para o projecto “Junções de silício de baixo custo” (PTDC/EEA-ELC/108882/2008).

A todos os meus professores pela pessoa que sou hoje, mas em especial à Professora Doutora Maria João Rodrigues, ao Professor Doutor José Cunha, à Professora Doutora Fátima Lopes, à Professora Doutora Sofia Venceslau, ao Professor Doutor José Martins e à Professora Doutora Ana Maria Gomes. Vocês não são apenas mais um professor, vocês são Aqueles Professores e Aqueles Amigos, que realmente marcam a diferença. OBRIGADA!

Um agradecimento muito especial a duas pessoas maravilhosas, sem as quais tudo seria mais difícil. Um muito OBRIGADA à Lúcia Ferreira e ao Tiago Brehm.

Obrigada a três pessoas que me marcam a cada dia de convívio: Anselmo Gomes, Vanessa Eugénio e Salomé Moço.

Não podia esquecer todos os meus amigos com os quais partilhei este ciclo: Daniela Vicente, Filipe Silvestre, Joana Figueira, Ruben Raposo, Inês Cunha, Alexandra Rodrigues, Rudi Neves, Joana Duarte e a todos os que não mencionei um muito obrigada.

Às minhas amigas pela minha ausência: Sara Chin Tack, Marta Martins, Joana Miguel, Liliana Caldeira e Joana Roque.

Ao Luis Pereira companheiro de sempre, pelo carinho e amizade, amor e ternura, e sobretudo paciência. És uma pessoa única!

Ao meus pais e padrinhos pelo amor e carinho, pelo colo de sempre! Aos meus irmãos! À Zezinha! À minha amiga Tina!

Por último, o mais especial agradecimento, aquela mulher de armas que amo, aquela que batalha sem parar, aquela que faz de mim o que sou hoje, à pessoa pela qual vivo e sem a qual não sei viver – à minha mãe. Para ti um simples obrigada é pouco para agradecer o que fazes por mim!

Resumo

Cada vez mais estamos rodeados por equipamentos que contêm dispositivos electrónicos. O facto destes dispositivos serem produzidos a nível industrial, não quer dizer que os processos utilizados para a sua produção não possam ser melhorados. Devido à produção em grande escala é interessante otimizar os processos em termos económicos.

Este trabalho utiliza um método de produção com uma etapa inovadora na fase inicial de dopagem do silício cristalino, tornando o processo energeticamente mais barato, quando comparado com o método de produção convencional. Assim, pretende-se eliminar duas fases do processamento que são executadas a altas temperaturas ($\approx 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$): a oxidação para mascaramento e a pré-deposição térmica.

A inovação está na pré-deposição de um filme fino de silício amorfo hidrogenado altamente dopado, que funcionará como fonte finita de dopante, com dose conhecida. O filme é depositado por PECVD a baixa temperatura ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Com este novo método produziram-se junções n^+/p , estudando-se a influência da percentagem de gás dopante (fosfina) e, consequentemente, da concentração à superfície nas propriedades do dispositivo. Obteve-se assim a percentagem de fosfina óptima de 1,5%. Para as junções produzidas nestas condições obtiveram-se valores de razão de rectificação, $I(1V)/I(-1V)$, $R_{ON/OFF} = 1,3 \times 10^3$, com uma tensão limiar, $V_T = 0,51\text{ V}$ e um factor de qualidade, $\eta = 2,43$.

Após a optimização do fabrico das junções n^+/p , foi possível a produção de transístores de efeito de campo de canal n. Os n-MOS obtidos apresentam um comportamento de deplecção com seguintes parâmetros: $V_T = -12,6\text{ V}$ e mobilidade de efeito de campo, $\mu_{FE} = 673\text{ cm}^2/(\text{V.s})$.

Palavras-chave: MOSFET; silício amorfo hidrogenado; junção pn; pré-deposição a baixa temperatura; SIMS; Redução de custos de produção.

Abstract

Nowadays, more than ever before we are surrounded by equipments assembled with electronic devices. The fact that these devices are produced at an industrial level, does not mean that the processes employed for their production should not be improved. Optimized processes (in economic terms) are essential for large scale production.

The present work is focused in a production method with a new stage in the initial crystalline silicon doping, making this stage a lower energetic demanding one, when compared to the conventional production method. This way, two stages of the process which are executed at high temperatures ($\approx 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) are eliminated: 1) the oxidation for mask purposes and 2) the thermal pre-deposition.

The novelty consists of the pre-deposition of a highly doped amorphous silicon thin film which will act as a finite source of dopant with a known dose. The amorphous silicon thin-film is deposited by PECVD at low substrate temperature ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$).

By this method, n^+/p junctions are produced and the influence of gas phase doping (%) is studied (phosphine concentration). Consequently, the influence of surface doping concentration in the overall characteristics of the final device is also analyzed. The junctions produced with 1,5 % phosphine in the gas phase show the following parameters: rectification ratio, $I(1\text{V})/I(-1\text{V})$, $R_{\text{ON/OFF}} = 1,3 \times 10^3$, threshold voltage, $V_{\text{th}} = 0,51\text{ V}$ and quality factor, $\eta = 2,43$.

After n^+/p junction optimization, n-type field effect transistors were fabricated. The MOSFETs have a depletion behavior, showing the following parameters: Threshold voltage, $V_{\text{T}} = -12,6\text{ V}$ and field effect mobility, $\mu_{\text{FE}} = 673\text{ cm}^2/(\text{V.s})$.

Keywords: MOSFET; Hydrogenated amorphous silicon; PN junctions; Low temperature pre-deposition; SIMS; Production costs reduction.

Lista de Acrónimos

a-Si:H	Silício amorfo hidrogenado
c-Si	Silício cristalino
DRX	Difracção de raios-x
ETR	Evaporação Térmica Resistiva
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
FTM	<i>Film Thickness Monitor</i>
LCS	<i>Low Cost Silicon</i>
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SIMS	<i>Secondary ion mass spectrometry</i>
TMAH	Hidróxido de tetrametilamónio
MFC	<i>Mass Flow Controller</i>
MOS	<i>Metal Oxide Semiconductor</i>
MOSFET	<i>Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor</i>

Lista de Símbolos

Al	Alumínio
C_0	Concentração inicial
C_s	Concentração à superfície
χ'	Afinidade electrónica modificada
D	Coeficiente de difusão
d_{ox}	Espessura do dióxido de silício
ϵ_0	Permissividade do vácuo
ϕ_f	Potencial de Fermi do semiconductor
ϕ_m	Função de trabalho do metal
ϕ_{ms}	Diferença entre a função de trabalho e do semiconductor
ϕ_s	Função de trabalho do semiconductor
ϕ_{si}	Potencial de inversão forte
ϕ_T	Potencial térmico electrónico
η	Factor de qualidade do díodo
I_{DS}	Corrente de fonte-dreno
I_{OFF}	Corrente no estado desligado
I_{ON}	Corrente no estado ligado
I_{SAT}	Corrente de saturação
k	Constante de Boltzmann
K_n	Parâmetro de transcondutância
K_s	Constante dieléctrica do semiconductor
L	Comprimento do canal
μ_b	Mobilidade dos buracos
μ_e	Mobilidade dos electrões
μ_{FE}	Mobilidade de efeito de campo
N_a	Concentração de aceitadores
N_d	Concentração de dadores
n_i	Concentração intrínseca de portadores
q	Carga do electrão
θ	Ângulo de Bragg
Q_A	Dose de dopante difundida na superfície por unidade de área
Q_B	Cargas fixas no semiconductor
Q_{ox}	Cargas no óxido
SiF_4	Tetrafluoreto de silício
SiO_2	Dióxido de Silício
σ	Condutividade eléctrica
V_{DS}	Tensão de fonte-dreno
V_{GS}	Tensão de porta

V_T	tensão limiar ou threshold
W	Largura do canal
x_j	Profundidade de junção
x_{dm}	Largura da região de deplecção
Ψ_0	Potencial embutido

Objectivo

O objectivo desta dissertação é a produção de transístores de efeito de campo de canal n, recorrendo à difusão de dopante com uma etapa alternativa à pré-deposição convencional.

Deste modo, foi inicialmente desenvolvido o novo método nos seus vários aspectos e posteriormente optimizadas as junções n⁺/p. Finalmente, foram produzidos Transístores de Efeito de Campo de estrutura Metal/Óxido/Semicondutor (MOSFETs) cujas características se apresentam neste trabalho. Sendo este método inovador, a dificuldade na produção de dispositivos foi, logicamente, acrescida.

O facto de não haver resultados de outros autores para consulta e comparação torna este trabalho ainda mais complexo, uma vez que constitui “um campo novo a desbravar”.

Apesar de promissores, os primeiros resultados obtidos ainda carecem de algum estudo de modo a serem optimizados e seguidamente divulgados.

Apresenta-se neste trabalho um primeiro estudo exploratório, sobre o tema (MOSFETs) cada vez mais presente no nosso dia-a-dia.

Índice de Matérias

1.	Introdução	1
1.1.	<i>Método de Produção Inovador.....</i>	1
1.2.	<i>Junção pn.....</i>	3
1.2.1.	Junção pn sem polarização	3
1.2.2.	Junção pn em polarização directa.....	4
1.2.3.	Junção pn em polarização inversa	4
1.3.	<i>Transístores de efeito de campo</i>	7
1.3.1.	Historial	7
1.3.2.	Condensador MOS	7
1.3.3.	Transístor MOS.....	10
1.3.3.1.	Física do MOSFET	11
1.3.3.2.	Modos de operação	12
1.4.	<i>Silício amorfo hidrogenado</i>	14
1.4.1.	Historial	14
1.4.2.	Estrutura atómica.....	14
1.5.	<i>Técnicas de processamento de semicondutores</i>	16
1.5.1.	Difusão.....	16
1.5.1.1.	Pré-deposição	17
1.5.1.2.	Penetração	18
1.5.2.	Oxidação Térmica.....	19
1.5.2.1.	Oxidação húmida	20
1.5.2.2.	Oxidação seca	20
1.5.2.3.	Modelo de Deal-Grove.....	21
1.5.3.	Fotolitografia	22
1.5.4.	Plasma Etching	24
1.5.5.	Deposição química de vapores assistida por plasma.....	24
1.5.6.	Deposição física de vapores	25
2.	Produção e Caracterização	27
2.1.	<i>Preparação de substratos</i>	27
2.2.	<i>Técnicas de produção.....</i>	28
2.2.1.	Fotolitografia	28
2.2.2.	Sistema Plasma Etching.....	29
2.2.3.	Sistema PECVD	29
2.2.4.	Forno de difusão	30

2.2.5.	Sistema de evaporação térmica	32
2.3.	<i>Produção de dispositivos</i>	33
2.3.1.	Procedimento Experimental	33
2.3.1.1.	Junções n^+p (LCS28 – LCS33)	33
2.3.1.2.	MOSFETs	34
2.4.	<i>Técnicas de caracterização</i>	36
2.4.1.	Perfilómetro	36
2.4.2.	Medidor de quarto pontas (FPP)	36
2.4.3.	FTIR	37
2.4.4.	Curvas I-V	37
3.	Resultados e Discussão	41
3.1.	<i>Caracterização do filme de $a\text{-Si:H}$</i>	41
3.1.1.	Objectivo	41
3.1.2.	Planificação	41
3.1.3.	Resultados	42
3.2.	<i>Concentração de fósforo no filme $a\text{-Si:H}$: as-deposited e após difusão de dopante</i>	47
3.2.1.	Objectivo	47
3.2.2.	Planificação	48
3.2.3.	Resultados	50
3.2.3.1.	Determinação da fracção da dose transferida para o silício cristalino	50
3.2.3.2.	Determinação da fracção da dose difundida que está electricamente activa	53
3.3.	<i>Junções n^+p</i>	53
3.3.1.	Estudo das características da junção em função da concentração à superfície	53
3.3.1.1.	Objectivo	53
3.3.1.2.	Planificação	54
3.3.1.3.	Resultados	56
3.3.2.	Estudo da influência do método de remoção da camada pré-depositada.	59
3.3.2.1.	Objectivo	59
3.3.2.2.	Planificação	59
3.3.2.3.	Resultados	61
3.4.	<i>MOSFETs</i>	63
3.4.1.	Objectivo	63
3.4.2.	Planificação	64
3.4.3.	Resultados	64

3.4.3.1.	MOSFET LCS54	65
3.4.3.2.	MOSFET LCS63	68
3.4.3.3.	MOSFET LCS64	73
4.	Conclusões e Perspectivas Futuras.....	77
5.	Referências bibliográficas	79
6.	Anexos.....	83
6.1.	<i>Técnicas de caracterização de filmes finos</i>	83
6.1.1.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	83
6.1.2.	Difracção de Raio-X	83
6.1.3.	Microscopia electrónica de varrimento	84
6.1.4.	Espectroscopia de massa por iões secundários	84
6.2.	<i>Determinação dos tempos de oxidação para remoção da camada pré-depositada.....</i>	85
6.3.	<i>Factor de correcção FPP.....</i>	87

Índice de figuras

Figura 1.1: Díodo de junção pn a) difusão de portadores maioritários e b) formação da região de depleção.....	3
Figura 1.2: Símbolo representativo do díodo.	3
Figura 1.3: Polarização directa.	4
Figura 1.4: Polarização inversa.....	4
Figura 1.5: Curva característica de um díodo [2].	5
Figura 1.6: Circuito equivalente.	5
Figura 1.7: Cálculos da resistência série e paralelo.	6
Figura 1.8: Estrutura de um condensador MOS.....	7
Figura 1.9: Condensador MOS polarizado em a) acumulação ($V_G < 0$), b) depleção ($V_G > 0$) e c) inversão ($V_G \gg 0$).	8
Figura 1.10: Secção transversal e símbolo eléctrico de um transistor MOS.....	11
Figura 1.11: Funcionamento de um n-MOS: evolução do canal.....	12
Figura 1.12: Curvas características a) de condutância e b) de transcondutância [32]. .	13
Figura 1.13: Estrutura atómica do silício a) monocristalino b) amorfo hidrogenado [10].	14
Figura 1.14: Difusão a) intersticial, b) substitucional via intersticial e c) substitucional.	16
Figura 1.15: Perfil de concentração partindo de uma fonte constante.....	18
Figura 1.16: Perfil de concentração partindo de uma fonte limitada.....	19
Figura 1.17: Consumo de silício em função do crescimento do óxido.	20
Figura 1.18: Modelo de Deal-Grove.....	21
Figura 1.19: Tipos de fotorresiste e influência na revelação.	23
Figura 2.1: Spinner WS-650MZ-23NPP.....	28
Figura 2.2: Sistema de <i>Plasma Etching</i>	29
Figura 2.3: Sistema de PECVD.	29
Figura 2.4: a) Forno de difusão e b) esquema do seu interior.....	30
Figura 2.5: Sistema de metalização.....	32
Figura 2.6: Máscaras utilizadas para a produção de junções pn.	34
Figura 2.7: Máscaras utilizadas para a produção de MOSFETs.....	35
Figura 2.8: Perfilómetro Dektak III.	36
Figura 2.9: FPP.....	36
Figura 2.10: FTIR utilizado.	37
Figura 2.11: Fonte de tensão e multímetros.....	37
Figura 2.12: Circuito utilizado para a caracterização das junções.	38
Figura 2.13: Circuito para medida da corrente de porta do MOSFET.....	38
Figura 2.14: Circuito para medida das curvas de saída do MOSFET.	39

Figura 2.15: Circuito para medidas da curva de transcondutância do MOSFET.....	39
Figura 3.1: Espectro da amostra LCS56A.....	42
Figura 3.2: a) Espectro da amostra LCS56A após desidrogenação; b) comparação dos espectros da amostra após deposição (LCS56A) e após desidrogenação (LCS56C).	44
Figura 3.3: Difractograma da bolacha de silício.	44
Figura 3.4: Difractograma a) para as diferentes amostras; b) amostra LCS56C (menor aplicação).....	45
Figura 3.5: Imagem SEM do filme <i>as-deposited</i> (LCS56A).	46
Figura 3.6: Imagem SEM do filme após desidrogenação (LCS56C).	46
Figura 3.7: Imagem SEM do filme após difusão (LCS56B).	47
Figura 3.8: Perfil SIMS do filme de a-Si:H <i>as-deposited</i> (amostra LCS32R2E).	51
Figura 3.9: Perfil SIMS após difusão da amostra LCS32B.	52
Figura 3.10: Estrutura em corte das junções produzidas.....	53
Figura 3.11: Curvas IV das amostras LCS28-A e LCS28-B.	56
Figura 3.12: Curvas IV das amostras LCS29-A e LCS29-B.	56
Figura 3.13: Curvas IV das amostras LCS30-A e LCS30-B.	57
Figura 3.14: Curvas IV das amostras LCS31-A e LCS31-B.	57
Figura 3.15: Curvas IV das amostras LCS32-A e LCS32-B.	57
Figura 3.16: Curvas IV das amostras LCS33-A e LCS33-B.	57
Figura 3.17: Esquema do processamento a que as amostras LCS59A e B foram sujeitas.	60
Figura 3.18: Gráfico semi-log da curva IV de uma junção LCS59A com contactos metálicos planares e em transversal e comparação com a amostra LCS32B.	61
Figura 3.19: Curva indicativa da medida para tensão de ruptura (LCS59A no modo transversal).....	61
Figura 3.20: Gráfico semi-log da curva IV de uma junção LCS59B com contactos metálicos planares e em transversal.....	62
Figura 3.21: Curva indicativa da medida para tensão de ruptura (LCS59B no modo transversal).....	62
Figura 3.22: Estrutura em corte do MOSFET produzido.	63
Figura 3.23: Fotografia de um MOSFET (tamanho real: 1 × 1 cm).....	64
Figura 3.24: Curvas I(V) semi-log da junção fonte/substrato e dreno/substrato da amostra LCS54.	65
Figura 3.25: Corrente de porta da amostra LCS54.....	66
Figura 3.26: Curvas de condutância da amostra LCS54.	66
Figura 3.27: Curva de transcondutância da amostra LCS54.	67
Figura 3.28: Curvas I(V) da junções fonte/substrato e dreno/substrato da amostra LCS63.	68
Figura 3.29: Curvas de condutância da amostra LCS63.	69
Figura 3.30: Curva de transcondutância da amostra LCS63.	69

Figura 3.31: Representação da possível contaminação do canal por dopante exodifundido.....	72
Figura 3.32: Curvas I(V) semi-log das junções fonte/substrato e dreno/substrato da amostra LCS64.	73
Figura 3.33: Curvas de condutância da amostra LCS64.	74
Figura 3.34: Curva de transcondutância da amostra LCS64.	74
Figura 6.1: Reações geradas na amostra devido a incidência de íons primários.	85

Índice de tabelas

Tabela 1.1: Tabela comparativa dos métodos convencional e inovador.	2
Tabela 1.2: Tipos de MOSFETs [6].	10
Tabela 1.3: Constantes de oxidação para a pressão de 1 atm.	22
Tabela 2.1: Características dos substratos.	27
Tabela 2.2: Composição das soluções para ataque químico.	28
Tabela 2.3: Condições de processamento para fotolitografia.	28
Tabela 2.4: Gases do sistema de <i>Plasma Etching</i>	29
Tabela 2.5: Parâmetros para <i>plasma etching</i>	29
Tabela 2.6: Gases utilizados no sistema PECVD.	30
Tabela 2.7: Parâmetros de deposição para a-Si:H, constantes neste trabalho.	30
Tabela 2.8: Parâmetros usados para a etapa de desidrogenação.	31
Tabela 2.9: Procedimentos para penetração de dopante.	31
Tabela 2.10: Resumo dos cálculos efectuados (constantes e tempos de oxidação).	31
Tabela 2.11: Procedimentos para oxidação.	32
Tabela 2.12: Procedimentos para recozimento.	32
Tabela 2.13: Parâmetros para metalização.	33
Tabela 2.14: Condições de deposição para as diferentes amostras.	33
Tabela 3.1: Etapas a que as amostras foram sujeitas.	41
Tabela 3.2: Número de onda e percentagem de hidrogénio para as diferentes amostras.	43
Tabela 3.3: Resumo dos parâmetros utilizados os cálculos de f.	50
Tabela 3.4: Parâmetros da amostra LCS32B obtidos pelo perfil de SIMS.	52
Tabela 3.5: Variação de [PH ₃] para as diferentes amostras.	55
Tabela 3.6: Resumo dos parâmetros calculados para as junções.	58
Tabela 3.7: Parâmetros das amostras para as diferentes medidas.	63
Tabela 3.8: Amostra seleccionada para produção de MOSFETs.	64
Tabela 3.9: Espessuras de SiO ₂ para as diferentes amostras.	64
Tabela 3.10: Parâmetros do MOSFET extraídos no modo de saturação.	67
Tabela 3.11: Parâmetros do MOSFET LCS63 extraídos no modo linear.	69
Tabela 3.12: Parâmetros do MOSFET LCS64 extraídos no modo de saturação.	74
Tabela 3.13: Resumos dos parâmetros dos MOSFETs produzidos.	75
Tabela 6.1: Picos mais típicos em filmes de a-Si:H intrínseco [29].	83

1. Introdução

Os dispositivos electrónicos estão cada vez mais presentes no quotidiano. Assim sendo, pretende-se encontrar métodos de produção que permitam um melhor desempenho desses dispositivos e sobretudo a diminuição dos custos de produção. Devido a estas necessidades, esta dissertação pretende mostrar um novo método de produção, com vantagens energéticas e de processamento.

1.1. Método de Produção Inovador

O método de produção utilizado neste trabalho inclui um passo inovador na produção de dispositivos, funcionando como alternativa de baixo custo, à primeira etapa de dopagem do silício cristalino quando comparado com o método de produção convencional.

A inovação centra-se numa película fina de silício amorfo hidrogenado altamente dopado, que será a fonte de dopante. As películas finas de a-Si:H são depositadas pela técnica de PECVD, a baixa temperatura (70 °C), em substratos de silício cristalino com dopagem oposta ao filme amorfo a depositar, originando no final do processamento uma junção pn. Esta etapa vem substituir duas fases de processamento a alta temperatura: a oxidação para mascaramento e a pré-deposição térmica, sendo que a delimitação da área a dopar é realizada durante a deposição, recorrendo à técnica de fotolitografia. Assim, estas alterações vêm tornar o processo energeticamente mais económico.

Posteriormente, no forno de difusão ocorre a etapa de desidrogenação – libertação de hidrogénio – do silício amorfo e a etapa de penetração de dopante por forma a que este se difunda do silício amorfo para o silício cristalino. Existindo diferenças ao nível da pré-deposição e da difusão.















No que diz respeito aos perfis de pré-deposição deixamos de ter um perfil que segue a função ERFC, passando a ser constante, facilitando o cálculo da dose. Este novo método possibilita a pré-deposição de diferentes dopantes na amostra com as seguintes vantagens: i) utilização de um único tubo de difusão, ii) uma penetração única para dopantes distintos, iii) evita a penetração indesejada quando se pré-deposita outro dopante. Este método permite ainda um melhor controlo da dose sendo mais fácil a obtenção de junções mais rasas.

A oxidação ocorre à mesma temperatura da difusão podendo ser simultânea ou posterior e geralmente com duas etapas: uma etapa de oxidação húmida com taxas de crescimento elevadas e, numa segunda fase, uma oxidação seca, que proporciona o

crescimento de um óxido de melhor qualidade apesar das baixas taxas de oxidação. Desta forma, obter-se-á uma boa interface silício/óxido de silício.

Segue-se uma tabela comparativa entre o método convencional e o método utilizado neste trabalho.

Tabela 1.1: Tabela comparativa dos métodos convencional e inovador.

Método Convencional	Método Inovador
	
 Oxidação para mascaramento (1000 °C)	 Fotolitografia
 Pré-deposição térmica (800 - 1000 °C)	 PECVD (70 °C)
 Na pré-deposição térmica a dose colocada é a difundida	 A dose pré-depositada não é na totalidade difundida
 Para cada tipo de dopante, um tubo de difusão	 Difusão de dopantes num único tubo em simultâneo
 Perfil de pré-deposição segue função ERFC	 Perfil de pré-deposição constante
 A pré-deposição de outro dopante induz uma nova penetração no perfil existente.	 Diferentes tipos de dopante podem ter uma única penetração.

1.2. Junção pn

Na maioria dos dispositivos da microelectrónica existem junções pn constituídas por duas regiões semicondutoras, uma tipo p e outra tipo n. Se o material semicondutor for igual para as duas regiões, a junção designa-se por homojunção.

1.2.1. Junção pn sem polarização

Na formação da junção pn os portadores maioritários difundem-se através da junção (zona de contacto físico) (figura 1.1 a)), devido à diferença de concentração de portadores de cada lado, ocorrendo o alinhamento do nível de Fermi. A zona de junção é propícia à recombinação dos portadores.

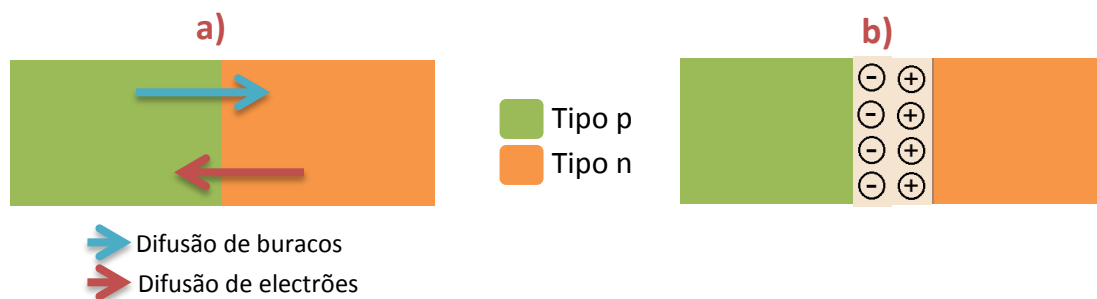


Figura 1.1: Díodo de junção pn a) difusão de portadores maioritários e b) formação da região de depleção.

Essa recombinação dá origem a uma zona isenta de portadores designada por região de depleção (figura 1.1 b)). Nesta região temos a presença de um campo eléctrico que impede a continuação da passagem de electrões para o material tipo p e de buracos para o tipo n, devido à barreira de potencial que se forma. Esta barreira (ψ_0), para uma junção pn de silício típica, é de aproximadamente 0,7 V [1].

A barreira de potencial faz com que a junção possua propriedades rectificantes, isto é, a corrente eléctrica apenas circula num sentido: da zona p para a zona n (do ânodo para o cátodo, respectivamente). O símbolo eléctrico de um díodo de junção está representado na figura 1.2. A seta indica o sentido (convencional) de passagem da corrente.



Figura 1.2: Símbolo representativo do díodo.

1.2.2. Junção pn em polarização directa

Uma junção diz-se polarizada directamente ($V > 0$, figura 1.3) quando o terminal negativo da fonte se encontra ligado ao material tipo n e o terminal positivo ligado ao material tipo p. Desta forma, a concentração de portadores maioritários aumenta em ambos os lados da junção e o equilíbrio é reposto com a diminuição da barreira de potencial. Para valores de potencial aplicado próximos do valor da altura da barreira ψ_0 , a corrente começa a fluir.

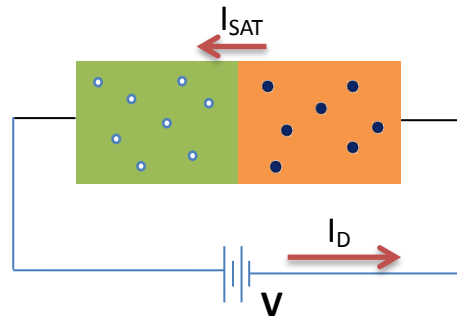


Figura 1.3: Polarização directa.

1.2.3. Junção pn em polarização inversa

A junção diz-se polarizada inversamente ($V < 0$, figura 1.4) ligando os terminais da fonte de forma inversa relativamente ao caso anterior. Assim, os buracos serão atraídos pelo terminal negativo e os electrões pelo terminal positivo, o que leva ao aumento da barreira de potencial, devido a diminuição de concentração de portadores maioritários nas imediações da junção. Este aumento da barreira faz com que não exista corrente devido àqueles portadores, existindo, no entanto uma pequena corrente devido aos de portadores minoritários, denominada de corrente de saturação.

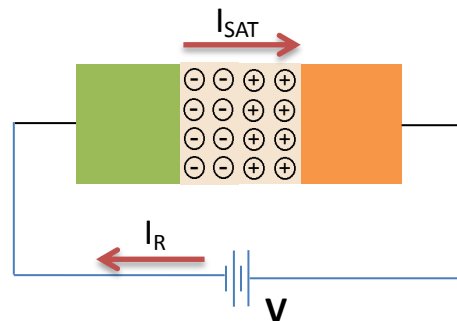


Figura 1.4: Polarização inversa.

Como resposta a estes estímulos (polarização directa e inversa), surge uma curva $I(V)$ característica, tal como a que está apresentada na figura 1.5. Esta curva resulta do comportamento físico da junção pn.

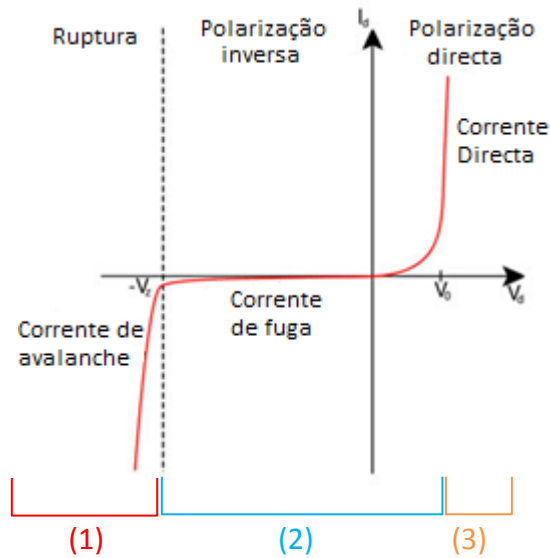


Figura 1.5: Curva característica de um diodo [2].

A curva da figura 1.5 apresenta três regimes. Da esquerda para a direita, temos sucessivamente o regime de ruptura (1), o regime exponencial (2) e o regime linear (3). O comportamento no regime exponencial (também chamado de comportamento de diodo ideal) segue aproximadamente o descrito pela expressão da equação 1.1.

$$I_D = I_{SAT} \left[\exp\left(\frac{V_D}{\eta \frac{KT}{q}}\right) - 1 \right] \quad (1.1)$$

q: carga do electrão,
 V_D : tensão aos terminais do diodo,
k: constante de Boltzmann,
T: temperatura absoluta,
 η : factor de qualidade do diodo,
 I_{SAT} : corrente de saturação.

Para melhor modelar a curva do diodo é introduzida uma resistência em série e outra em paralelo, dando origem ao circuito equivalente que se apresenta na figura 1.6.

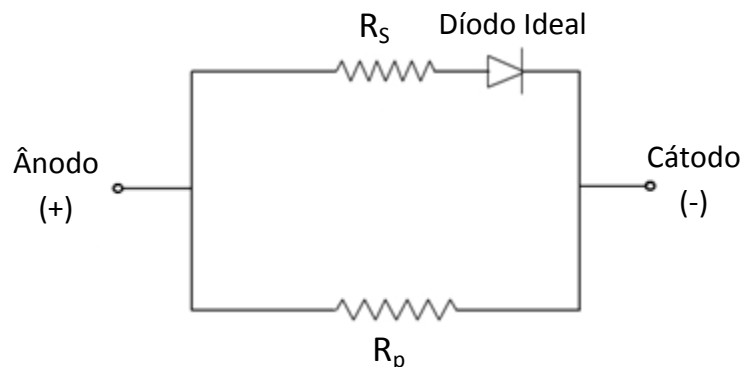


Figura 1.6: Circuito equivalente.

Na região de polarização directa, podemos calcular a resistência série (R_s), a tensão limiar (*threshold voltage*, V_T), o factor de qualidade (η) e a corrente de saturação (I_{SAT}). Na região de polarização inversa, podemos determinar a resistência em paralelo (R_p). No regime de ruptura, podemos determinar a tensão de ruptura do diodo (BV).

Para um diodo real verifica-se que em polarização directa e com correntes apreciáveis, a curva $I(V)$ deixa de ter o andamento exponencial da equação 1.1 (caso ideal) e passa a ter um aumento gradual (linear). Esta mudança de regime deve-se à limitação de corrente imposta pela resistência dos diferentes materiais usados (semicondutor, metal) e da interfaces (contactos metal/semicondutor), que é sumariada no modelo da figura 1.6 na resistência série (R_s) do circuito equivalente. Quanto mais elevada for esta resistência, mais se notará a sua influência na corrente. Pretendem-se baixas resistências série para que o diodo conduza francamente.

Em polarização inversa, um diodo real também apresenta um desvio da idealidade exponencial (que tende para um valor constante, I_{SAT}). Neste caso observa-se um declive não nulo na curva $I(V)$, resultante de correntes de fuga que surgem essencialmente devido a defeitos na região de carga espacial e a fugas superficiais. Esse caminho alternativo para a corrente é proporcionado, no modelo apresentado na figura 1.6, pela resistência paralelo (R_p) do circuito equivalente. Para melhorar a qualidade de rectificação do diodo pretendem-se resistências paralelo elevadas. Estas resistências R_s e R_p podem ser calculadas como se mostra na figura 1.7.

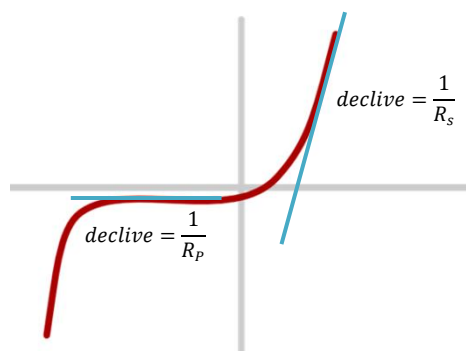


Figura 1.7: Cálculos da resistência série e paralelo.

1.3. Transístores de efeito de campo

Os transístores de efeito de campo são dispositivos unipolares referidos pelo acrónimo FET – “Field Effect Transistor”. O transporte de corrente está associado a um único tipo de portadores de carga. Existem vários tipos de FETs sendo um dos mais importantes, sob o ponto de vista das aplicações, o MOSFET – “Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor”.

1.3.1. Historial

O transístor de efeito de campo de estrutura metal/óxido/semicondutor foi proposto, pelo menos, por três vezes. Os transístores de efeito de campo foram propostos pela primeira vez por J. E. Lilienfeld em 1928. No entanto, só em 1947, Shockley construiu um transístor de efeito de campo que funcionava precariamente [3]. O nome “transístor” surgiu da contracção das palavras *transconductance* e *varistor* [4].

Entretanto e na tentativa de melhorar o seu desempenho surgiram outras descobertas como o transístor bipolar. Assim, este dispositivo (MOSFET) só se tornou realmente utilizável quando, mais tarde, D. Kahang fez um transístor de efeito de campo em 1960 [5], passivando a superfície do silício com o seu óxido nativo (SiO_2).

1.3.2. Condensador MOS

Por forma a compreender melhor o transístor MOS é conveniente analisar o condensador de placas paralelas que está na base deste dispositivo. A figura 1.8 mostra a estrutura básica que dá o nome à tecnologia MOS.

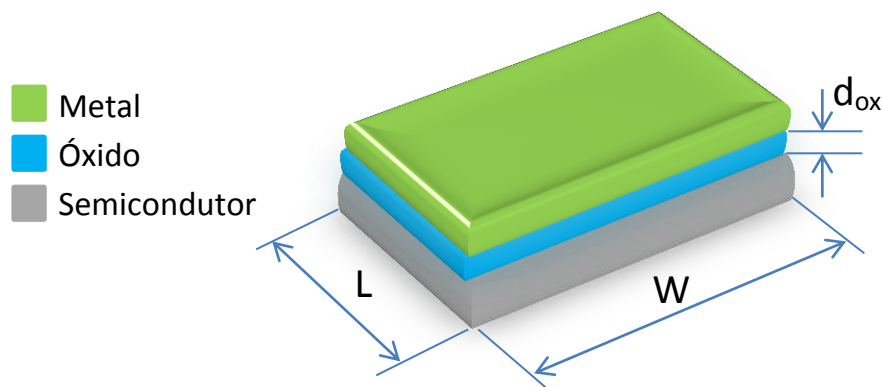


Figura 1.8: Estrutura de um condensador MOS.

A aplicação de uma diferença de potencial aos terminais do condensador MOS fará surgir um campo eléctrico que se propaga no interior do óxido e também, em alguma extensão, no interior do semiconductor. Os portadores existentes no semiconductor irão reagir a esse campo (e mover-se) de acordo com o sinal da sua carga. Assim, a aplicação de uma tensão no metal relativamente ao semiconductor, terá como consequência a alteração no equilíbrio de concentração dos portadores de carga no semiconductor, na vizinhança da interface Si/SiO₂ (figura 1.9 a)).

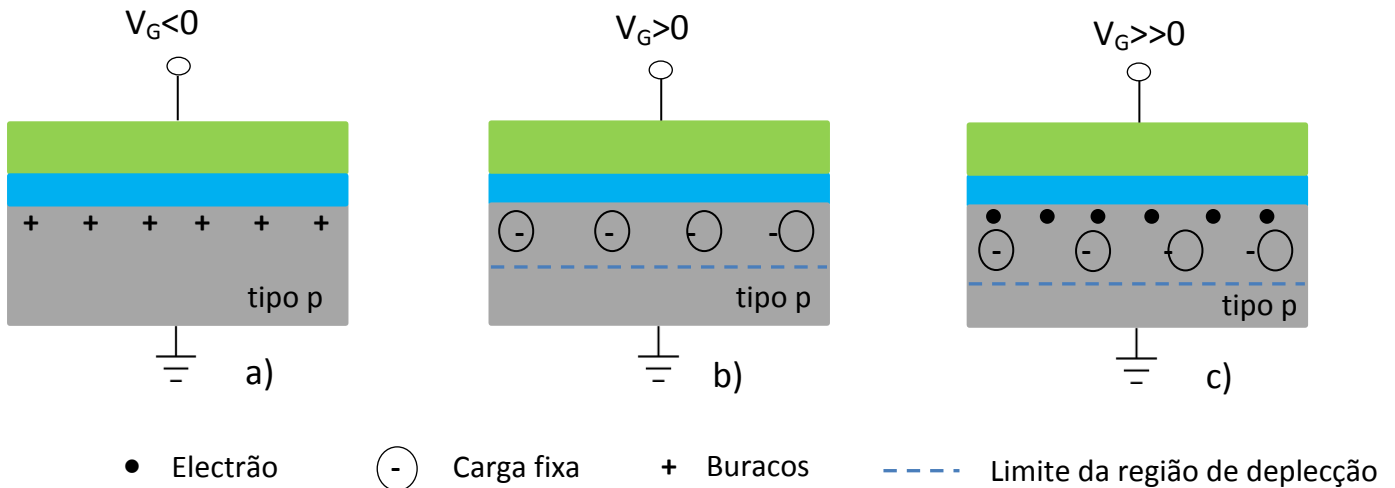


Figura 1.9: Condensador MOS polarizado em a) acumulação ($V_G < 0$), b) depleção ($V_G > 0$) e c) inversão ($V_G >> 0$).

Consideremos um semiconductor do tipo p com uma concentração de átomos de boro completamente (mono-)ionizados, N_a , ligado à terra. A aplicação de uma tensão positiva de baixo valor no metal, V_G , terá como consequência a redução da concentração de buracos junto da interface, quer por depleção, quer por recombinação com os electrões (portadores minoritários) atraídos para esta zona. Com o aumento de V_G , este efeito intensifica-se e leva ao aparecimento de uma região de carga espacial originada pelos íões de boro, que estão fixos na rede (figura 1.9 b)). A largura da região de carga espacial é dada por:

$$x_{dm} \approx \sqrt{\frac{2K_s\epsilon_0 V_G}{qN_a}} \quad (1.2)$$

Onde,

K_s : Constante dieléctrica do semiconductor

ϵ_0 : Permissividade do vácuo

q : Carga do electrão

N_a : Concentração de aceitadores

Quando a população de electrões supera a de buracos, dá-se a inversão local do semiconductor: cria-se desta forma uma fina camada de semiconductor do tipo n, comumente chamada de camada de inversão (figura 1.9 c)). Como esta inversão é provocada pelo campo eléctrico dá-se o nome de "inversão por efeito de campo" a este fenómeno.

Quando a concentração de electrões na região de inversão é igual (ou ligeiramente superior) à concentração inicial de buracos no semiconductor, diz-se que estamos perante uma "inversão forte". A tensão necessária para obter essa inversão forte é:

$$\phi_{si} = 2\phi_f + 6\phi_T \quad (1.3)$$

em que ϕ_f é o potencial de Fermi do semiconductor:

$$\phi_f = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right) \quad (1.4)$$

e ϕ_T é o potencial térmico electrónico:

$$\phi_T = \frac{kT}{q} \quad (1.5)$$

Portanto, a tensão necessária para uma inversão exacta é $2\phi_f$. No entanto, convencionou-se que numa "inversão forte" o potencial a aplicar terá de exceder este valor em $6\phi_T$, para que a concentração de electrões seja muito elevada na zona de inversão e portanto a sua condutividade seja alta.

Após inversão forte, a carga induzida permanecerá na camada de inversão, sendo que a carga fixa no interior da camada de deplecção permanecerá constante.

$$Q_B = -qN_a x_{dm} \quad (1.6)$$

onde,

$$x_{dm} = \sqrt{\frac{2K_s\epsilon_0\phi_{si}}{qN_a}} \quad (1.2 a)$$

No entanto, na realidade, a inversão não depende apenas de ϕ_{si} , sendo também influenciada por outros factores como a função-trabalho do metal e do semiconductor, a capacidade do óxido e as cargas fixas no seu interior. A função-trabalho é definida pela energia necessária para que o electrão passe do nível de Fermi

para o nível de vácuo. À tensão necessária para a formação da camada de inversão é dado o nome de tensão limiar, ou *threshold voltage*, V_T , dada pela equação 1.7.

$$V_T = \phi'_{ms} + \phi_{si} - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} - \frac{Q_B}{C_{ox}} \quad (1.7)$$

Onde,

- ϕ'_{ms} : Diferença entre a função trabalho modificada do metal e a do semiconductor
- $\left(-\frac{Q_{ox}}{C_{ox}}\right)$: Componente para compensar as cargas fixas no óxido e na interface óxido-silício
- $\left(-\frac{Q_B}{C_{ox}}\right)$: Componente para compensar a carga na região de depleção dos iões aceitadores fixos perto da interface
- C_{ox} é a capacidade por unidade de área, definida na equação 1.8.

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{d_{ox}} \quad (1.8)$$

ϵ_{ox} é a permissividade dieléctrica do óxido de silício com espessura d_{ox} .

1.3.3. Transístor MOS

O MOSFET é um dispositivo com quatro terminais: fonte (*source*), dreno (*drain*), porta (*gate*) e substrato (*bulk*). Existem quatro tipos de MOSFETs diferentes, dependendo do tipo de canal (tipo n ou tipo p) e do seu modo de operação (modo de enriquecimento ou modo de depleção) (tabela 1.2). A figura 1.10 mostra a secção transversal de um transístor n-MOS e o seu símbolo eléctrico.

Tabela 1.2: Tipos de MOSFETs [6].

	$V_T > 0$	$V_T < 0$
Substrato		
Tipo p	n-MOS de enriquecimento	n-MOS de depleção
Tipo n	p-MOS de depleção	p-MOS de enriquecimento

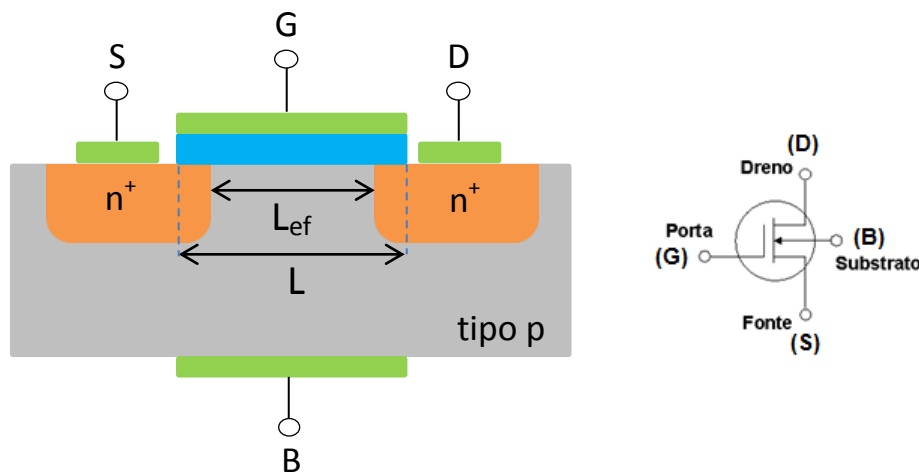


Figura 1.10: Secção transversal e símbolo eléctrico de um transistor MOS.

1.3.3.1. Física do MOSFET

Para analisar o funcionamento do MOSFET, considera-se a aplicação de tensão entre fonte e dreno – V_{DS} e a aplicação de tensão entre fonte e porta – V_{GS} (figura 1.11). No que se segue, considera-se o caso de um n-MOSFET onde o substrato e a fonte estão ligados à terra ($V_B = 0$ e $V_S = 0$).

- ✚ Quando se aplica uma tensão $V_{GS} \leq V_T$, não há formação da camada de inversão. Com a aplicação de uma tensão $V_{DS} > 0$, a junção de dreno vai ficar polarizada inversamente, impedindo a circulação da corrente.
- ✚ Quando se aplica uma tensão $V_{GS} > V_T$, ocorre a formação da camada de inversão, situada entre a fonte e o dreno (figura 1.11 a)), denominada de "canal". Esta camada, sendo tipo n, vai permitir o transporte de electrões entre aquelas duas regiões, também elas tipo n. Surge assim o aparecimento de corrente entre os terminais de fonte e dreno, I_{DS} .
- ✚ Quando $V_{GS} \gg V_T$, mantendo V_{DS} baixo ($V_{DS} < V_{GS} - V_T$), mais electrões são atraídos para o canal aumentando a sua condutividade e a sua espessura. Neste regime I_{DS} aumenta linearmente com V_{GS} e com V_{DS} .
- ✚ Com o aumento de V_{DS} e mantendo $V_{GS} (> V_T)$ constante, o canal vai sendo estrangulado nas proximidades do dreno, uma vez que a tensão V_{GD} vai diminuindo (figura 1.11 b)). Quando $V_{DS} = V_{GS} - V_T (= V_{DS_{SAT}})$ ocorre o estrangulamento completo do canal (figura 1.11 c)).
- ✚ Se $V_{DS} > V_{DS_{SAT}}$ o estrangulamento do canal é tanto mais intenso quanto maior for a tensão V_{DS} . Assim, a tendência para aumentar a corrente provocada por

um aumento de V_{DS} é compensada pela intensificação do estrangulamento, de tal forma que a corrente I_{DS} se mantém constante.

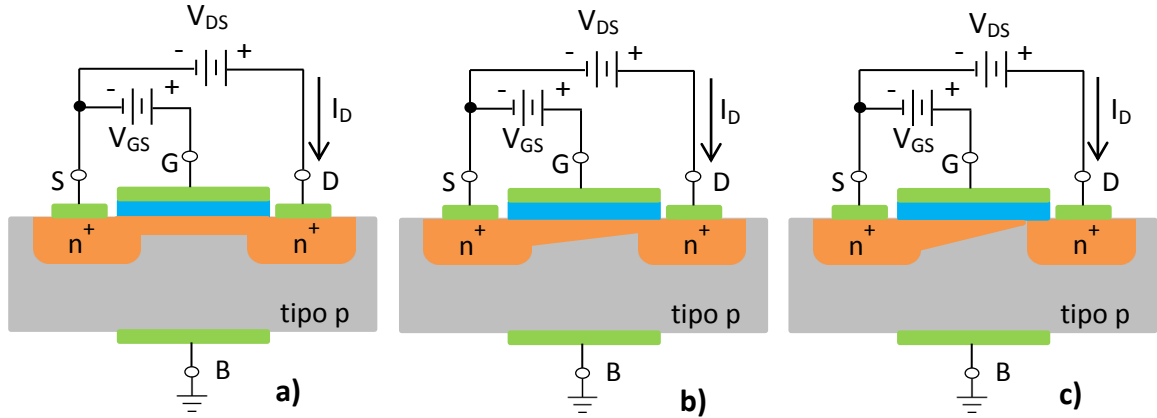


Figura 1.11: Funcionamento de um n-MOS: evolução do canal.

1.3.3.2. Modos de operação

Relativamente ao tipo de polarização dos terminais podemos definir três regiões de operação: corte, linear e saturação.

No caso de um n-MOSFET, a região de corte é obtida quando $V_{GS} \leq V_T$. Como foi explicado atrás, não há formação de canal e portanto I_{DS} deveria ser zero. No entanto, como o dispositivo que bloqueia a corrente é a junção n^+/p do dreno, a corrente I_{DS} observada é igual à corrente de saturação do díodo ideal (ou, mais propriamente, à corrente inversa do díodo, para a polarização V_{DB} utilizada).

Quando $V_{GS} > V_T$ ocorre a formação do canal e, se $V_{DS} \neq 0$ ter-se-á uma corrente $I_{DS} \neq 0$. A densidade de cargas no canal é proporcional à tensão V_{GS} e, para pequenos valores de V_{DS} ($V_{DS} \ll V_{GS} - V_T$), estabelece-se uma proporcionalidade entre I_{DS} e V_{DS} . Por esse motivo esta região é denominada de "região linear". Para valores de V_{DS} próximos de $(V_{GS} - V_T)$ a condutância diminui gradualmente com a tensão V_{DS} devido ao estrangulamento do canal, o que resulta num aumento não linear de I_{DS} com V_{DS} . Apesar disso, esta região ainda é chamada de "região linear", por contraponto à "região de saturação" onde $V_{DS} \geq V_{GS} - V_T$.

A expressão que descreve o comportamento do MOSFET na região linear é dada pela equação 1.9.

$$I_{DS} = 2K_n \left[(V_{GS} - V_T)V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] (1 + \lambda V_{DS}), \quad V_{DS} < V_{GS} - V_T \quad (1.9)$$

$$\text{em que } K_n = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d_{ox}} \mu_{FE} \frac{W}{2L} \quad (1.10)$$

K_n : parâmetro de transcondutância

λ : factor de modulação do canal

W : Largura do canal

L : Comprimento do canal

μ_{FE} : Mobilidade de efeito de campo

Na região de polarização correspondente ao estrangulamento do canal ($V_{DS} \geq V_{GS} - V_T$), I_{DS} permaneceria, idealmente, constante. Por essa razão, esta região é denominada de "região de saturação". No entanto, há dois factores que podem contribuir para um aumento gradual de I_{DS} com V_{DS} : i) A diminuição do comprimento efectivo de canal devido ao aumento da região de carga espacial do dreno, causado pela polarização aplicada a V_{DS} ; ii) O aumento da corrente inversa da junção dreno/substrato com V_{DS} , causada pelo efeito da sua resistência paralelo. Ambos os efeitos são quantificados pela introdução do factor λ , comumente designado por "factor de modulação do canal".

A expressão que descreve o funcionamento na região de saturação é dada pela equação 1.11.

$$I_{DS} = K_n (V_{GS} - V_T)^2 (1 + \lambda V_{DS}), V_{DS} \geq V_{GS} - V_T \quad (1.11)$$

1.3.3.3. Curvas características

Como resposta a um estímulo eléctrico externo surgem as curvas características deste dispositivo. No caso do MOSFET existem dois tipos de curvas: curvas de condutância ou de saída, $I_{DS} = f(V_{DS})$ para incrementos em V_{GS} (figura 1.12 a)) e curvas de transcondutância ou entrada, $I_{DS} = f(V_{GS})$ para um valor constante de V_{DS} (figura 1.12 b)).

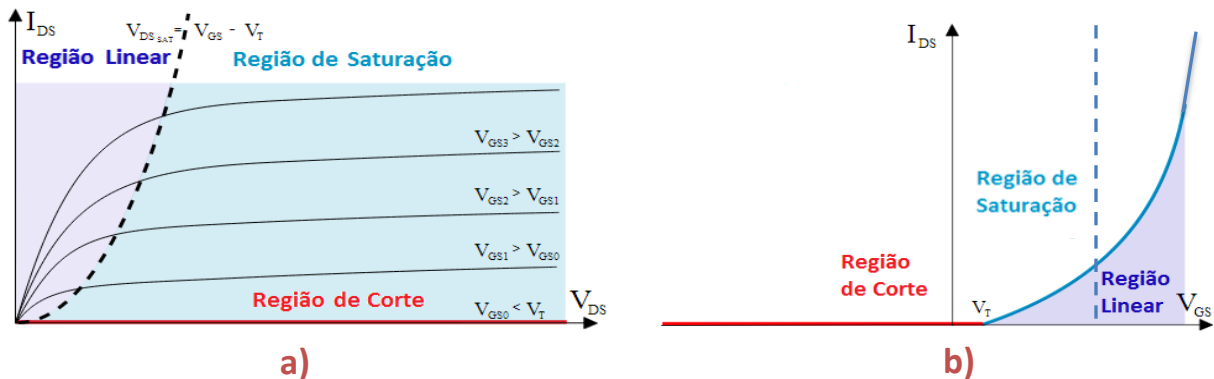


Figura 1.12: Curvas características a) de condutância e b) de transcondutância [32].

1.4. Silício amorfo hydrogenado

O silício amorfo não hydrogenado (a-Si), não têm aplicabilidade em dispositivos electrónicos. Isso deve-se ao facto de possuir um elevado número de defeitos (ligações pendentes ou *dangling bonds*).

A minimização do número de *dangling bonds* é possível com a inserção de átomos de hidrogénio na sua estrutura, resultando assim em silício amorfo hydrogenado (a-Si:H). No nosso caso, o a-Si:H vai apenas funcionar como hospedeiro de dopante, não necessitando de ser hydrogenado.

A utilização de silício amorfo hydrogenado deve-se ao facto do equipamento disponível para a produção de silício amorfo utilizar silano (SiH_4) introduzindo sempre hidrogénio no filme. Poderia-se igualmente recorrer à pulverização catódica para a deposição apenas de silício amorfo.

1.4.1. Historial

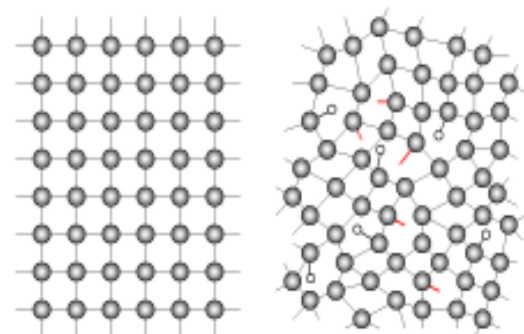
Chittick *et al* [7] (1968/70), em Harlow, Inglaterra, iniciou experiências que demonstraram ser possível a dopagem de filmes finos de silício amorfo, aquando da sua deposição por descarga de radio-frequência.

Seis anos mais tarde, W. E. Spear e P.G. LeComber (grupo de Dundee) iniciaram a deposição de filmes dopados de silício amorfo termicamente estáveis [8], utilizando a técnica de deposição química de vapores assistida por plasma (PECVD). Brodsky [9] foi quem iniciou o estudo da quantidade de hidrogénio incorporado no silício amorfo.

O silício amorfo hydrogenado é hoje em dia um dos semicondutores mais estudados devido as suas propriedades e sua aplicabilidade em dispositivos da microelectrónica e da optoelectrónica.

1.4.2. Estrutura atómica

O silício monocristalino e o silício amorfo hydrogenado diferem ao nível da sua estrutura atómica. Na figura 1.13 a) podemos observar que cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de silício vizinhos por ligações covalentes, visto ser quatro o seu número de coordenação.



a)

b)

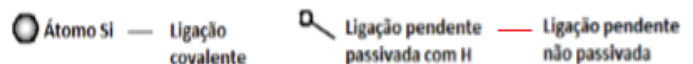


Figura 1.13: Estrutura atómica do silício a) monocristalino b) amorfo hydrogenado [10].

Ao contrário do c-Si, o a-Si:H (figura 1.13 b)) não possui um padrão repetitivo, apenas o número de coordenação se mantém aproximadamente constante. Este semiconductor não tem ordenação estrutural a longa distância, devido aos desvios nos ângulos de ligação e a uma pequena alteração na distância entre os átomos vizinhos.

Na figura 1.13 b) podemos observar ligações pendentes não passivadas. A adição de hidrogénio compensa estas ligações, o que origina uma diminuição de defeitos, passando de $\approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ no a-Si para $\approx 10^{15}\text{-}10^{16} \text{ cm}^{-3}$ no a-Si:H [10]. Esta inserção é realizada durante a deposição do filme (ver secção 1.5.3.).

Relativamente ao hiato energético do silício cristalino intrínseco, este não têm estados de energia, ou seja, a condução eléctrica está associada à transição de electrões entre a banda de valência e a banda de condução. Como no silício amorfo intrínseco existem estados localizados no hiato, o transporte de cargas pode também fazer-se por esse mecanismo, sendo no entanto a sua mobilidade bastante reduzida [10][11].

Neste trabalho, não se pretende usar este material como material electrónico, mas sim com hospedeiro de dopante. Por esse motivo a presença de hidrogénio não altera o seu desempenho.

1.5. Técnicas de processamento de semicondutores

1.5.1. Difusão

A difusão é o mecanismo através do qual ocorre a introdução de impurezas no material. A difusão atômica pode ocorrer através de dois mecanismos: intersticial ou substitucional (figura 1.14 a) e c), respectivamente).

Quando os átomos se movem nos interstícios da rede cristalina (processo mais fácil em átomos de menor raio atômico) temos a difusão intersticial. Este mecanismo não necessita de tão alta energia (0,5 a 1,5 eV) como a difusão substitucional. A difusão substitucional ao necessitar de elevada energia (3 eV) [12], realiza-se a altas temperaturas proporcionando um aumento da vibração da rede o que conduzirá ao aparecimento de defeitos no cristal, por exemplo lacunas. A existência de lacunas facilita a ocupação substitucional.

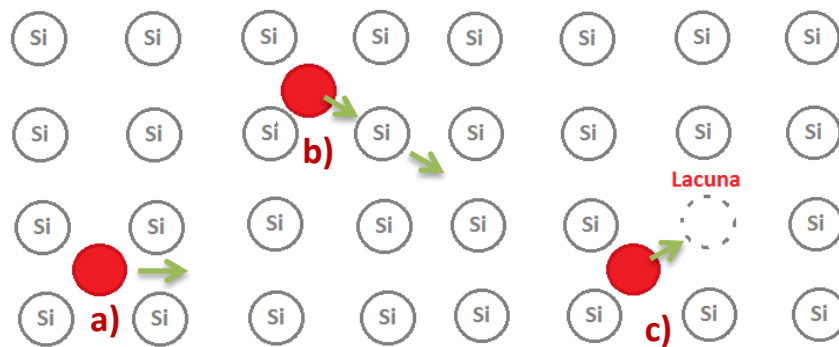


Figura 1.14: Difusão a) intersticial, b) substitucional via intersticial e c) substitucional.

Existe ainda outro processo de difusão que é a difusão substitucional via mecanismo intersticial (figura 1.14 b)). Neste tipo de difusão o átomo dopante encontra-se num interstício da rede e vai posteriormente substituir um átomo de silício.

O objectivo da dopagem por difusão é modificar localmente o tipo de semicondutor, o que se verifica com a difusão substitucional. No entanto, na difusão intersticial como o átomo dopante não estabelece ligações com os seus vizinhos, ele é electricamente inerte. Este não contribui para a condução eléctrica, mas pode afectar o movimento dos portadores funcionando como um defeito.

As leis de Fick descrevem matematicamente o que ocorre na difusão. A primeira lei (equação 1.12) afirma que o fluxo é proporcional ao gradiente de concentrações do soluto. O sinal é negativo porque o fluxo dirige-se da zona de maior concentração para a de menor concentração.

$$J = -D \frac{\delta C}{\delta x} \quad (1.12)$$

J: fluxo (taxa de transferência de soluto, por unidade de área e por unidade de tempo),
D: coeficiente de difusão,
C: concentração da espécie dopante.

Uma vez que durante a difusão existe conservação de matéria (princípio da conservação), tem-se a conhecida equação geral da difusão (segunda lei de Fick – equação 1.13).

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (1.13)$$

As soluções desta equação encontram-se considerando:

- (a) Uma condição inicial em que $C(x,t=0) = 0$;
- (b) Duas condições fronteira conhecidas: $C(x=0,t) = C_s$ e $C(x=\infty,t) = 0$. Destas duas podemos considerar dois casos particulares: quando a concentração é constante na superfície (pré-deposição) e quando a concentração total de impurezas é constante (penetração).

1.5.1.1. Pré-deposição

A pré-deposição está associada à presença de uma substância muito rica em elemento dopante (normalmente na forma gasosa) que irá funcionar como uma fonte infinita de dopante e que dará origem a uma concentração de dopante na superfície da bolacha, C_0 , (de tipo oposto ao da bolacha), limitada pelo valor da solubilidade sólida do dopante na bolacha em função da temperatura, T.

Assim, o perfil de concentrações segue o comportamento da função erro complementar, que é descrito pela equação 1.14 e representado graficamente na figura 1.15.

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1.14)$$

C_0 : concentração na superfície,
 x_j : profundidade,
D: coeficiente de difusão,
t: tempo de pré-deposição.

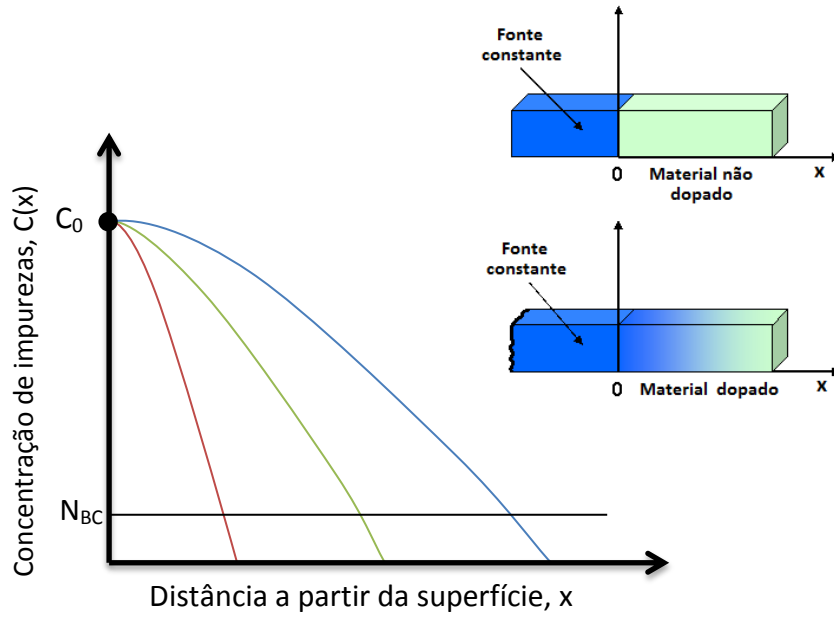


Figura 1.15: Perfil de concentração partindo de uma fonte constante.

1.5.1.2. Penetração

A penetração é a difusão partindo de uma fonte limitada, ou seja, ocorre o movimento dos átomos dopantes, depositados durante a pré-deposição, da superfície para o interior do material. Assim, a concentração à superfície diminui ao mesmo tempo que o perfil de concentrações se estende em profundidade aproximando-se de uma distribuição gaussiana, descrita pela equação 1.15 e representada graficamente na figura 1.16.

$$C(x, t) = C_s \exp \left[- \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)^2 \right] \quad (1.15)$$

$$C_s = \frac{Q_A}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (1.16)$$

C_s : Concentração na superfície

Q_A : Dose de dopante difundida na superfície por unidade de área

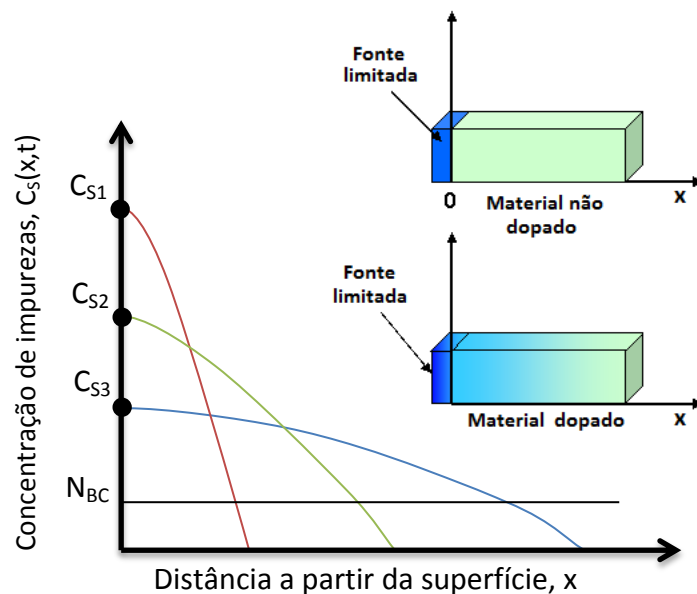


Figura 1.16: Perfil de concentração partindo de uma fonte limitada.

O tipo de semiconductor é ditado pelos portadores de carga que existem em maior concentração. A profundidade de junção (x_j) define-se como a distância da superfície do semiconductor até onde a concentração se iguala. Este pode ser obtido por medida directa (desbaste), através do perfil de concentração onde é dado pela intersecção entre o perfil e a concentração de *bulk* (N_{BC}), ou recorrendo à equação 1.15.

1.5.2. Oxidação Térmica

A oxidação é um processo químico através do qual é crescido um filme fino de dióxido de silício (SiO_2) na superfície da bolacha. Este processo ocorre mesmo à temperatura ambiente com a formação de óxido nativo. Contudo, para que haja crescimento de uma espessura significativa de óxido é necessário que ocorra a difusão das moléculas de O_2 no interior do óxido de modo a que estas cheguem à interface SiO_2/Si onde ocorre a oxidação. Para que esta difusão se dê com alguma expressão é necessário que se utilizem temperaturas elevadas (900 – 1200 °C)

A camada de óxido assim obtida é normalmente usada como:

- i) máscara contra a difusão de impurezas
- ii) isolamento eléctrico entre o semiconductor e o primeiro nível de metalização.
- iii) óxido de porta nos MOSFETs.

A oxidação pode ocorrer de duas formas: por via húmida ou por via seca, dependendo do tipo de fonte oxidante, vapor de água (equação 1.17) ou oxigénio (equação 1.18), respectivamente. As reacções da cinética da oxidação estão representadas abaixo.



O crescimento de um óxido térmico, independentemente do tipo de fonte oxidante, leva ao consumo de uma espessura de silício igual a 46% da espessura de óxido crescido, como se pode ver na figura 1.17.



Figura 1.17: Consumo de silício em função do crescimento do óxido.

1.5.2.1. Oxidação húmida

A oxidação por via húmida (com a presença de vapor de água) permite obter uma camada de óxido espessa num curto espaço de tempo. Contudo, este óxido é pouco denso e de baixa qualidade dielétrica.

1.5.2.2. Oxidação seca

Na oxidação por via seca obtém-se o crescimento de um óxido de elevada qualidade (denso), no entanto apresenta um crescimento lento, uma vez que a molécula de O_2 , ao difundir-se no interior do SiO_2 , apresenta uma secção transversal maior que a molécula de H_2O , tendo por essa razão um menor coeficiente de difusão. Este óxido apresenta melhores propriedades dielétricas e por isso é muito usado como óxido de porta nos MOSFETs.

1.5.2.3. Modelo de Deal-Grove

O modelo de Deal-Grove descreve o crescimento do dióxido de silício na superfície da amostra. No que diz respeito ao fluxo do agente oxidante, podemos considerar três fluxos: F1 – fluxo incidente, F2 – fluxo de difusão e F3 – fluxo de reacção. O F2 percorre a camada de óxido, e a sua difusão segue a 1ª lei de Fick (equação 1.12). A figura 1.18 descreve esquematicamente este modelo.

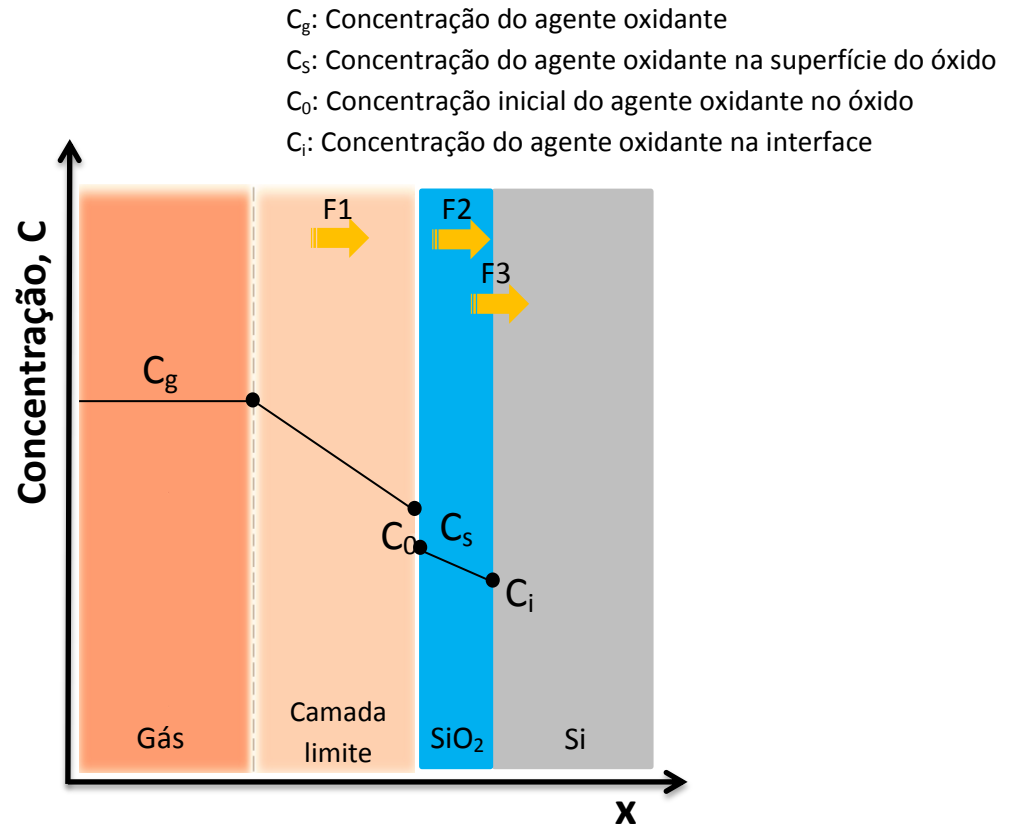


Figura 1.18: Modelo de Deal-Grove.

Estes parâmetros influenciam a espessura de óxido obtida, determinada pela equação 1.19.

$$d_{ox} = \left[\sqrt{\left(1 + \frac{4B}{A^2} (t + \tau) \right)} - 1 \right] \frac{A}{2} \quad (1.19)$$

O cálculo das constantes A e B é feito usando as equações,

$$B = C_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \quad (1.20)$$

$$\frac{B}{A} = C_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \quad (1.21)$$

$$A = \frac{B}{\frac{B}{A}} \quad (1.22)$$

k: constante de Boltzmann,

T: temperatura de processo,

C₁, C₂, E₁ e E₂: parâmetros dados na tabela 1.3.

Para além dos factores explícitos nas equações 1.15 e 1.16 (tempo e temperatura), a taxa de oxidação é ainda influenciada por factores nelas implícitos, tais como: fonte de agente oxidante, orientação cristalográfica e pressão. No entanto, o modelo de Deal-Grove não tem em conta outros factores que influenciam a taxa de oxidação. Um exemplo disso é a concentração de dopante que, quando muito elevada e sobretudo no caso do fósforo, pode aumentar significativamente aquele parâmetro.

Tabela 1.3: Constantes de oxidação para a pressão de 1 atm.

<100>	H ₂ O	O ₂
C ₁ (μm ² /hr)	386	772
C ₂ (μm ² /hr)	9,70×10 ⁷	3,71×10 ⁶
E ₁ (eV)	0,78	1,23
E ₂ (eV)	2,05	2,00

1.5.3. Fotolitografia

Esta técnica permite estabelecer padrões na amostra que são transferidos através de uma máscara (com o padrão pretendido), por forma a delimitar as áreas pretendidas. Para que este padrão seja transferido é necessário o uso de um material fotossensível – fotorresiste.

O fotorresiste é composto por:

- i) um solvente que confere características de fluidez (controla a viscosidade),
- ii) uma resina (polímero) que confere as propriedades químicas e mecânicas,
- iii) sensibilizadores que conferem a propriedade fotossensível,
- iv) aditivos [13].

Esta técnica inicia-se com a aplicação de fotorresiste na amostra, com o auxílio de um *spinner*. Este aparelho roda com uma velocidade determinada pelo operador, obtendo-se uma fina camada de fotorresiste. A espessura do fotorresiste é

influenciada pela velocidade angular (ω). A espessura obtida pode ser determinada pela equação 1.23.

$$z = \frac{K_{ph} P^2}{\sqrt{\omega}} \quad (1.23)$$

z: espessura do fotorresiste,

K_{ph} : uma constante do fotorresiste,

P: percentagem de sólidos no fotorresiste.

Após a sua aplicação segue-se o processo de secagem *pre-bake* (ou *soft-bake*), por forma a promover a evaporação de solvente e melhorar a aderência do fotorresiste.

Segue-se a etapa de exposição do fotorresiste à luz ultravioleta ($\lambda = 200$ a 400 nm [12]) através da máscara, que define as regiões que serão expostas à radiação. Após a exposição, ocorre a etapa de revelação, com a remoção selectiva do fotorresiste sensibilizado. Esta remoção depende do tipo de fotorresiste utilizado.

Existem dois tipos de fotorresistes: positivo ou negativo. O fotorresiste positivo é normalmente revelado numa solução básica sendo assim removida a zona que foi exposta à radiação, imprimindo um padrão igual ao da máscara. No fotorresiste negativo as zonas expostas à radiação formam reticulações o que torna estas zonas menos solúveis no revelador (normalmente orgânico). O padrão impresso é então o oposto à máscara (figura 1.19). Se a fotolitografia for sucedida de uma erosão (*etching*) agressiva deverá ser precedido da etapa de *post-bake* (ou *hard-bake*) por forma a endurecer o fotorresiste e incrementar a sua aderência.

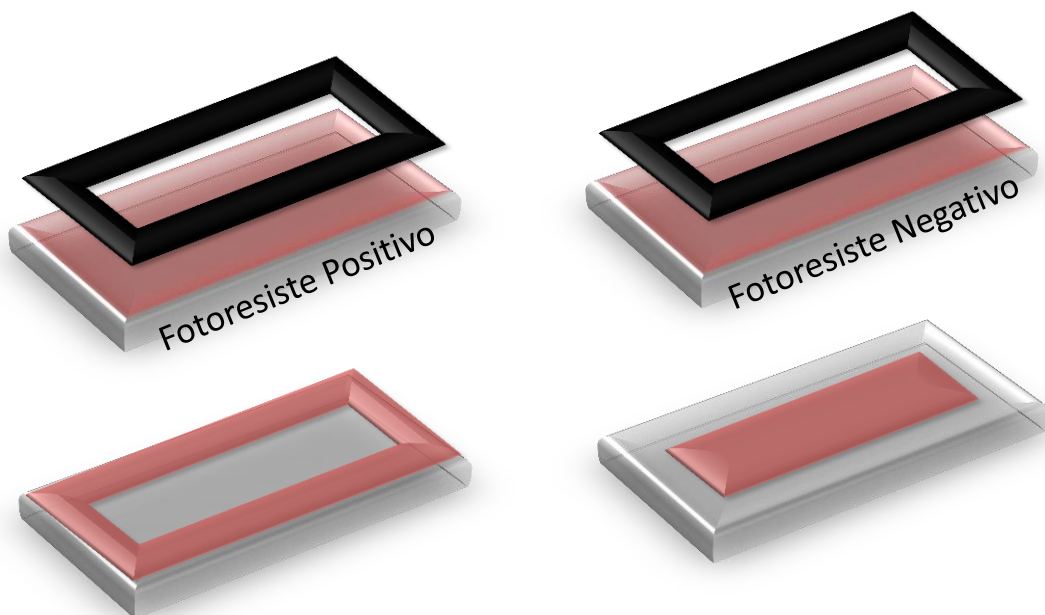


Figura 1.19: Tipos de fotorresiste e influência na revelação.

1.5.4. Plasma Etching

A erosão seca ou *plasma etching* consiste na remoção por bombardeamento de iões. No entanto, se estes reagirem com os átomos do material a remover, a erosão ocorre por via física e química, processo conhecido por erosão reactiva (*Reactive Ion Etching* – RIE). A vantagem do uso desta técnica é a sua selectividade e a anisotropia do perfil de erosão, que não é possível na maior parte dos casos de erosão húmida.

Na câmara é colocada a amostra entre dois eléctrodos. Em vácuo é introduzido um gás de erosão. Ao aplicarmos uma descarga de RF temos a ignição de plasma (ionização do gás). No caso do silício são usados gases contendo flúor, como o hexafluoreto de enxofre (SF_6). Isto deve-se ao facto de que os iões fluoreto reagirem com os átomos de silício.

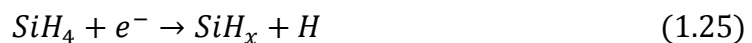
A reacção que ocorre (equação 1.24) dá origem a um composto volátil, o SiF_4 .



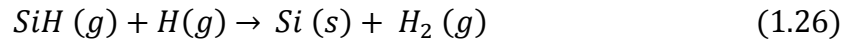
1.5.5. Deposição química de vapores assistida por plasma

A técnica de deposição química de vapores assistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* – PECVD), baseia-se na deposição, sobre um substrato, de um filme fino formado a partir da dissociação de um gás. Este processo ocorre numa câmara em vácuo e se o plasma for obtido pelo método capacitivo, utilizam-se dois electrodos paralelos, sendo que um deles (eléctrodo activo) encontra-se ligado a um gerador de rádio frequência (RF), e o outro ligado à massa. O plasma assim obtido, sendo um gás parcialmente ionizado, apresenta também alguma dissociação molecular, o que proporciona o aparecimento de espécies reactivas como radicais livres e moléculas quimicamente instáveis, que tendem a condensar, dando origem a um filme fino.

O crescimento do filme depende em parte da potência de RF aplicada, mas depende também de outros parâmetros como: o fluxo dos gases, a temperatura do substrato e a pressão de deposição. Esta pressão pode variar entre 100 mTorr e 1 Torr [14]. Durante a deposição temos a ocorrência de dois tipos de reacção: i) reacção primária, onde ocorre a decomposição do silano (SiH_4), o que conduzirá à formação de radicais de silano e hidrogénio, como podemos observar pela equação 1.25 e ii) reacções secundárias que ocorrem entre radicais e moléculas de silano originando a formação de partículas.



O processo de crescimento do filme fino de silício amorfo pode ser traduzido por reacções do tipo [15] :



1.5.6. *Deposição física de vapores*

A deposição física de vapores (PVD) é uma técnica de deposição de filmes finos. Neste processo, não ocorre nenhuma reacção química, o material é vaporizado e posteriormente condensa. Há diversas variantes desta técnica, nomeadamente evaporação térmica e pulverização catódica, entre outras. A evaporação térmica pode ainda ser resistiva, assistida por laser pulsado ou assistida por canhão de electrões. A técnica utilizada neste trabalho foi a evaporação térmica resistiva.

Na câmara, tem-se um cadinho de tungsténio (alto ponto de fusão), onde o material a depositar é colocado no estado sólido. O cadinho é sujeito a uma corrente eléctrica elevada na ordem dos 200 A, o que fará com que o cadinho atinja elevadas temperaturas (por efeito de Joule) ficando ao rubro. A partir do momento em que o ponto de fusão do material a depositar é alcançado, este passa ao estado líquido seguindo-se a sua evaporação. Como este processo ocorre em alto vácuo, este vapor irá condensar-se em todas as superfícies presentes na câmara, incluindo o substrato, uma vez que o livre percurso médio das partículas evaporantes é muito maior que as dimensões da câmara. As moléculas gasosas do material são irradiadas em todas as direcções o que faz com que as amostras fiquem revestidas. Com a presença de um monitor de espessuras (FTM) é possível controlar a taxa de crescimento da película fina, bem como a sua espessura.

2. Produção e Caracterização

2.1. Preparação de substratos

A fase inicial de produção de amostras é a escolha e preparação de substratos. Os substratos usados são bolachas de silício de dois tipos (Czochralski (Cz) e Float Zone (FZ)) com as características que se indicam na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Características dos substratos.

	Tipo 1	Tipo 2
Método de produção	Cz	FZ
Tipo	p	n
Orientação cristalográfica	<100>	
Espessura (μm)	(279 \pm 20)	(1000 \pm 25)
Resistividade ($\Omega\cdot\text{cm}$)	1 – 20	2000 – 5000

A limpeza dos substratos segue dois procedimentos:

Procedimento L₁:

1. Limpeza com detergente não iônico e não residual - Teepol.
2. Passagem por água (abundante) e água ultra-pura ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).
3. Secagem com ar comprimido.

Procedimento L₂:

1. Limpeza com detergente não iônico e não residual - Teepol.
2. Passagem por água corrente (abundante) e água ultra-pura.
3. Secagem com ar comprimido.
4. Limpeza com acetona quente ($\approx 50^\circ\text{C}$).
5. Limpeza com álcool isopropílico.
6. Passagem com água ultra pura (UP).
7. Limpeza com solução RCA 1, à $T = 70^\circ\text{C}$ durante 10 min.
RCA 1: H_2O (UP) + NH_4OH (30%) + H_2O_2 (3%) (5:1:1)
8. Passagem por solução de ataque ao SiO_2 (ver tabela 2.2) até que o substrato saia seco.
9. Passagem por água UP.
10. Limpeza com solução RCA 2, à $T = 70^\circ\text{C}$ durante 10 min.
RCA 2: H_2O (UP) + HCl (50%) + H_2O_2 (3%) (6:1:1)
11. Passagem por solução de ataque ao SiO_2 até que o substrato saia seco.
12. Passagem por água UP.

Na tabela 2.2 indicam-se as soluções para ataque químico do óxido de silício e do alumínio.

Tabela 2.2: Composição das soluções para ataque químico.

Ataque químico		Soluções
	SiO ₂	HF (40%) + NH ₄ F (puro) + H ₂ O (1:4:6)
	Al	H ₃ PO ₄ (85%) + HNO ₃ (60%) + H ₂ O (65:6:29)

2.2. Técnicas de produção

2.2.1. Fotolitografia

Para a fotolitografia foi usado o *spinner* Laurell modelo WS-650MZ-23NPP que se mostra na figura 2.1.



Figura 2.1: Spinner WS-650MZ-23NPP.

Os processos de fotolitografia realizados seguem o procedimento padrão (tabela 2.3) com a seguinte sequência.

1. Aplicação de fotorresiste, com auxílio do spinner.
2. *Pre-bake*.
3. Exposição ao ultravioleta.
4. Revelação.
5. *Soft-bake*

A exposição é feita de um modo rudimentar, recorrendo a um conjunto de lâmpadas fluorescentes de UV.

Tabela 2.3: Condições de processamento para fotolitografia.

Procedimento		
Velocidade de espalhamento	ω : 3000 rpm	
Tempo	t: 20 s	
Fotorresiste positivo	AZ1518	
<i>Pre-bake</i> (ou <i>Soft-bake</i>)	100 °C durante 1 min	
Tempo de exposição ao UV	2 min	
Tempo de revelação	entre 30 s e 1 min	
Revelador	NaOH (4g/L)	TMAH
<i>Post-bake</i> (ou <i>Hard-bake</i>)	110 °C entre 30 s e 1 min	

Observação: Para esta velocidade espera-se uma espessura de fotorresiste de 2,08 μ m.

2.2.2. Sistema Plasma Etching

O equipamento usado apresenta-se na figura 2.2. O gás utilizado é o hexafluoreto de enxofre (SF_6), sendo o flúor o elemento responsável pela remoção do silício através da formação de SiF_4 . A tabela 2.4 mostra os gases utilizados.

Tabela 2.4: Gases do sistema de *Plasma Etching*.

Nome (símbolo químico)	Composição	Pureza (%)
Hexafluoreto de enxofre (SF_6)	Puro	99,9
Oxigénio (O_2)	Puro	99,995

As condições de processamento de *plasma etching* indicam-se na tabela 2.5.



Figura 2.2: Sistema de *Plasma Etching*.

Tabela 2.5: Parâmetros para *plasma etching*.

Parâmetros de erosão para o Si	
Pressão inicial (mbar)	5×10^{-5}
Fluxo SF_6 (SCCM)	80
Potência RF (W)	30
Taxa de erosão esperada (Å/s)	14
Pressão de descarga (mbar)	2×10^{-2}



2.2.3. Sistema PECVD

A técnica utilizada para a deposição de películas finas de a-Si:H é a técnica de PECVD cujo sistema se mostra na figura 2.3. Pretende-se fazer a deposição de filmes finos de a-Si:H dopados, que funcionarão como fonte de dopante. Este possui 7 gases ou misturas gasosas das quais se apresenta (tabela 2.6) as utilizadas neste trabalho.

Figura 2.3: Sistema de PECVD.

Tabela 2.6: Gases utilizados no sistema PECVD.

Nome (símbolo químico)	Composição	Pureza (%)
Árgon (Ar)	Puro	99,999
Fosfina (PH ₃)	2,5% em SiH ₄	99,999
Silano (SiH ₄)	Puro	99,9997
Azoto (N ₂)	Puro	99,995

A deposição do filme fino segue os parâmetros da tabela 2.7.

Tabela 2.7: Parâmetros de deposição para a-Si:H, constantes neste trabalho.

Parâmetros de deposição	
Temperatura (°C)	70
Fluxo total (SCCM)	10
Pressão (mTorr)	100
Potência RF (W)	5
Razão de crescimento (Å/s)	1,63
Tempo de descarga	5 min 7 seg

2.2.4. Forno de difusão

O forno de difusão (figura 2.4) possui apenas um tubo, ao contrário dos fornos convencionais (três tubos). Este é aquecido por um conjunto de três resistências, correspondentes a três zonas de aquecimento. As zonas das extremidades do tubo têm a função de manter a homogeneidade térmica na zona central onde se encontram as amostras.

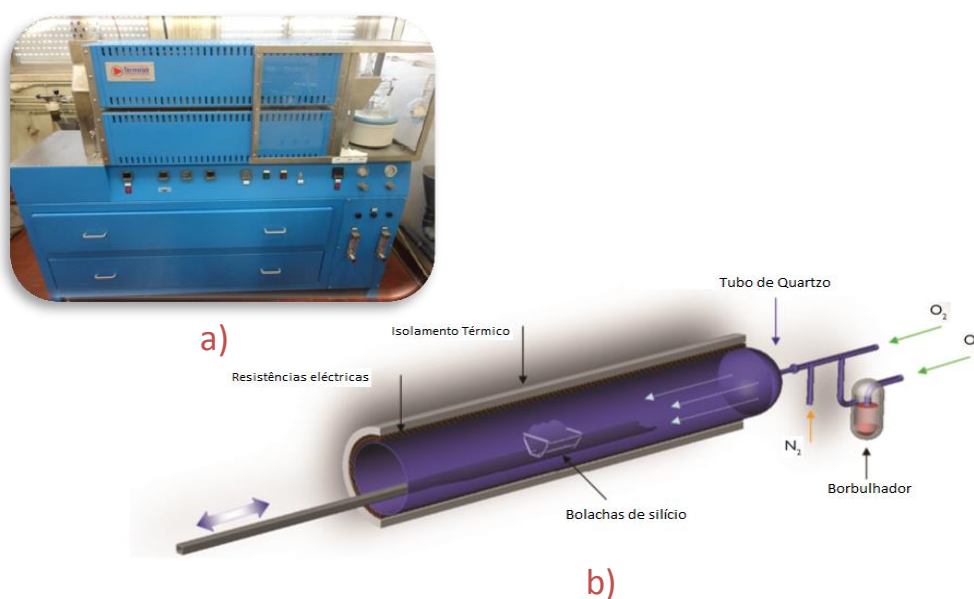


Figura 2.4: a) Forno de difusão e b) esquema do seu interior.

As etapas de processamento executadas no forno de difusão são:

- i) Desidrogenação – libertação de hidrogénio do filme fino de a-Si:H. Esta etapa é essencial para se poder elevar posteriormente o a-Si a temperaturas altas. Necessita de alguns cuidados no que toca às taxas de aquecimento no intervalo 350-550 °C. Esta libertação de hidrogénio faz com que o filme fique mais compacto e por sua vez menos espesso. Os parâmetros usados encontram-se na tabela 2.8.

Tabela 2.8: Parâmetros usados para a etapa de desidrogenação.

Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Fluxo N ₂ (lpm)
Tamb → 350	5	0
350 → 550	0,7	1

- ii) Penetração – penetração de dopante do a-Si para o c-Si.

Tabela 2.9: Procedimentos para penetração de dopante.

Procedimento	T (°C)	t (min)	Fluxo (N ₂) (lpm)
α	900	60	1
β	1000	120	

- iii) Oxidação – Crescimento de SiO₂.

Tabela 2.10: Resumo dos cálculos efectuados (constantes e tempos de oxidação).

Amostras	Constantes de oxidação	Tempo de oxidação (min)	Espessura esperada de SiO ₂ (Å)
A	A = 1,1384 B = 0,1719	47	1087
B	A = 0,4200 B = 0,3175	11	

Observação: Os cálculos para os tempos apresentados encontram-se em anexo na secção 5.2..

Tabela 2.11: Procedimentos para oxidação.

Procedimento		T (°C)	WetOx (min)	DryOx (min)	Fluxo (O ₂ “Bubbler”) (lpm)	Fluxo (O ₂ directo) (lpm)
	X	900	47	N/A	1	N/A
	Y	1000	11		0,8	
	Z		60			
	W		N/A	60	N/A	1

N/A: Não Aplicável

- iv) Recozimento de contactos metálicos – eliminação do diodo de Schottky que se forma no contacto do alumínio com o silício. O recozimento promove a formação de contactos eléctricos óhmicos. É realizado em atmosfera inerte.

Tabela 2.12: Procedimentos para recozimento.

Procedimento	T (°C)	Taxa (°C/min)	t (min)	Fluxo (N ₂ directo) (lpm)
Δ	T _{amb} → 450	5	30	1
δ	T _{amb} → 400	5	15	



2.2.5. Sistema de evaporação térmica

Para a deposição dos contactos metálicos (alumínio) foi utilizado o sistema da figura 2.5. Na tabela 2.13 seguem-se os parâmetros utilizados.

Figura 2.5: Sistema de metalização.

Tabela 2.13: Parâmetros para metalização.

Pressão inicial (mbar)	2×10^{-5}
Material evaporante	Al
Parâmetros FTM	
Tooling Factor (%)	68 %
Impedância acústica ($\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	$8,2 \times 10^5$
Densidade (g/cm^3)	2,7

2.3. Produção de dispositivos

2.3.1. Procedimento Experimental

2.3.1.1. Junções n^+p (LCS28 – LCS33)

Os substratos utilizados são do tipo 1 (secção 2.1).

- Limpeza dos substratos: Procedimento L_1 .
- Fotolitografia para lift-off: Executa-se o procedimento da tabela 2.3. A máscara utilizada nesta etapa mostra-se na figura 2.6 a).
- Deposição de a-Si:H: A percentagem de gás dopante varia para as diferentes amostras. São feitas duas amostras (A e B) para a cada concentração, o que origina dois lotes de amostras (tabela 2.14).

Tabela 2.14: Condições de deposição para as diferentes amostras.

Amostras	[PH ₃] (%)	Fluxo (SiH ₄) (SCCM)	Fluxo (PH ₃) (SCCM)	Fluxo total (SCCM)
LCS28	0,025	9,9	0,1	10,0
LCS29	0,05	9,8	0,2	10,0
LCS30	0,15	9,4	0,6	10,0
LCS31	0,6	7,6	2,4	10,0
LCS32	1,5	4,0	6,0	10,0
LCS33	2,5	0	10	10,0

Posteriormente, as amostras são introduzidas no forno de difusão onde ocorrem as etapas sequenciais que se descrevem.

- Desidrogenação: Ocorre para as condições da tabela 2.8.
- Difusão: Executa-se para o lote de amostras A o procedimento α e para o lote de amostras B o procedimento β que se apresentam na tabela 2.9.

- f) Oxidação: Simultaneamente com a difusão ocorre a etapa de oxidação húmida. Para o lote A segue-se o procedimento X e para o lote B o procedimento Y (tabela 2.10).
- g) Fotolitografia: Para abertura de contactos realiza-se nova etapa de fotolitografia. A máscara utilizada é a que se mostra na figura 2.6 b). Segue-se o *etching* do SiO_2 , na zona revelada. Segue-se a remoção do fotorresiste com acetona.
- h) Metalização: Pretende-se espessuras de cerca de 1500 Å.
- i) Fotolitografia: Para litografia do metal usa-se a máscara da figura 2.6 c). Esta etapa é seguida do *etching* de alumínio usando a solução referida na tabela 2.2 aquecida até cerca de 30 °C por forma a tornar mais rápido o ataque químico.
- j) Metalização: Usa-se a máscara da figura 2.6 d) para contacto metálico no verso.
- k) Recozimento: Procedimento Δ (tabela 2.12).

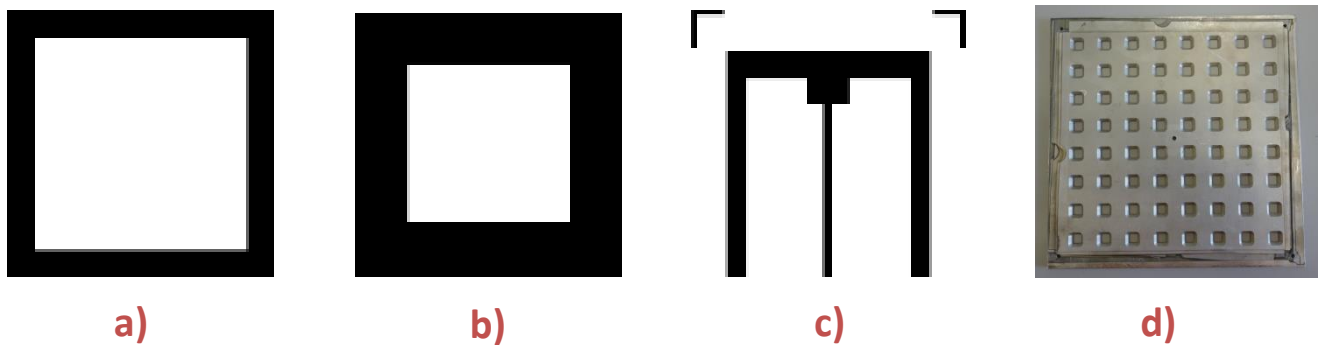


Figura 2.6: Máscaras utilizadas para a produção de junções pn.

2.3.1.2. MOSFETs

Os substratos utilizados são do tipo 1. Cada grupo de amostras inclui:

- i) 2 substratos para produção de MOSFETs (φ_1 e φ_2)
- ii) 1 substrato (φ_3) para caracterização de processo.

Os primeiros MOSFETs produzidos (LCS54) seguem o mesmo procedimento que as junções, anteriormente descritas, exceptuando as máscaras (figura 2.7), o procedimento de oxidação, que segue agora o procedimento Z (tabela 2.11) e a eliminação da etapa de metalização do verso, visto o contacto ao substrato estar previsto na máscara, sendo este superior.

Os MOSFETs seguintes (LCS63) seguem o procedimento abaixo indicado.

- a) Limpeza dos substratos: Procedimento L₂.
- b) Fotolitografia para lift-off: A máscara usada mostra-se na figura 2.7 a).
- c) Deposição de a-Si:H: Realiza-se a deposição nas condições da tabela 2.7. A percentagem de gás dopante é de 1,5%.
- d) Desidrogenação: Ocorre para as condições da tabela 2.8.
- e) Difusão: Procedimento β (tabela 2.9).
- f) Oxidação: Procedimento Z (tabela 2.11).
Observação: Esta etapa não ocorre em simultâneo com a difusão.
Realiza-se o *etching* total do SiO₂.
- g) Posteriormente executa-se o procedimento W, de oxidação.
- h) Fotolitografia: Para abertura de contactos, usando a máscara da figura 2.7 b).
Executa-se o *etching* do SiO₂.
Remoção do fotorresiste.
- i) Metalização: Pretende-se espessuras de cerca de 1500 Å.
- j) Fotolitografia: Máscara da figura 2.7 c).
Realiza-se o *etching* do alumínio (T = 30 °C).
Remove-se o fotorresiste.
- k) Recozimento: Procedimento δ (tabela 2.12).

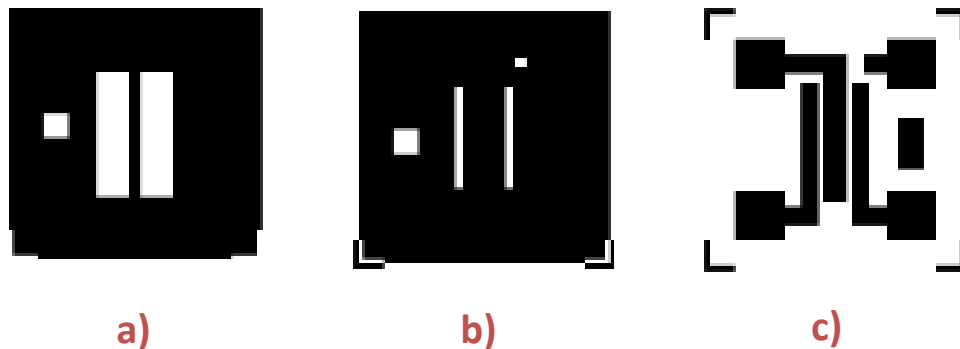


Figura 2.7: Máscaras utilizadas para a produção de MOSFETs.

Os MOSFETs (LCS64) seguem o procedimento abaixo.

- a) Limpeza dos substratos: Procedimento L₂.
- b) Oxidação para mascaramento: Procedimento Z (tabela 2.11).
- c) Fotolitografia: A máscara usada mostra-se na figura 2.7 a).
Executa-se o *etching* de SiO₂.
Observação: O fotorresiste é mantido para a etapa seguinte.

- d) Deposição de a-Si:H: Realiza-se a deposição nas condições da tabela 2.7. A percentagem de gás dopante é de 1,5%.
Executa-se o *lift-off*.
- e) Desidrogenação: Ocorre para as condições da tabela 2.8.
- f) Oxidação: Procedimento Z, seguido do procedimento W (tabela 2.11).
- g) Fotolitografia: Para abertura de contactos, usando a máscara da figura 2.7 b).
Executa-se o *etching* do SiO₂.
Remoção do fotorresiste.
- h) Metalização: Pretende-se espessuras de cerca de 1500 Å.
- i) Fotolitografia: Máscara da figura 2.7 c).
Realiza-se o *etching* do alumínio (T = 30 °C).
Remove-se o fotorresiste.
- j) Recozimento: Procedimento δ.

2.4. Técnicas de caracterização

2.4.1. Perfilómetro

A medida da espessura de um filme fino é usualmente realizada por um perfilómetro. Para que seja possível essa medição é necessário criar um degrau abrupto: a) antes da deposição do filme, utilizando fotorresiste ou b) depois da deposição do filme, executando o seu *etching*. O equipamento utilizado é o Veeco Dektak³ (figura 2.8).



Figura 2.8: Perfilómetro Dektak III.

2.4.2. Medidor de quarto pontas (FPP)



Figura 2.9: FPP.

Esta técnica de caracterização consiste em fazer passar uma corrente através das pontas exteriores do equipamento, medindo-se uma tensão nas pontas interiores. Com este equipamento (figura 2.9) é possível a caracterização do material no que diz respeito

à sua resistência-folha (através da relação V/I), sendo que esta se relaciona com a resistividade do material através da espessura.

Assim, a resistência-folha é obtida pela expressão:

$$R_s = G \times V/I \quad (2.1)$$

Onde,

$$G = \frac{\pi}{\ln(2)} \cong 4,53 \times V/I \quad (2.2)$$

Para substratos de reduzidas dimensões é necessário aplicar um factor de correcção (CF) à constante G , de forma a ter em conta os constrangimentos geométricos e a sua relação com o espaçamento entre as pontas do FPP:

$$R_s = 4,53 \times CF \times V/I \quad (2.3)$$

Os valores de CF podem ser retirados do gráfico do anexo 6.3.

2.4.3. FTIR



Figura 2.10: FTIR utilizado.

O equipamento utilizado é o Shimadzu IRAffinity - 1, que se apresenta na figura 2.10.

2.4.4. Curvas I-V

Para as medidas de curvas I-V são usados os seguintes equipamentos (figura 2.11): Keithley 228A (em baixo); Keithley 617 (em cima à esquerda); Keithley 195A (em cima à direita).



Figura 2.11: Fonte de tensão e multímetros.

Os circuitos montados para as diferentes medidas mostram-se nas figuras 2.12, 2.13 e 2.14.

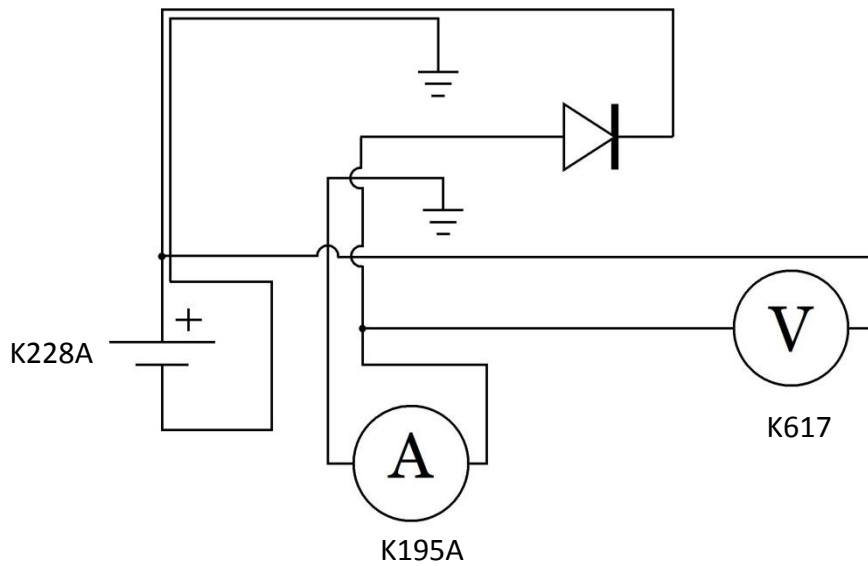


Figura 2.12: Circuito utilizado para a caracterização das junções.

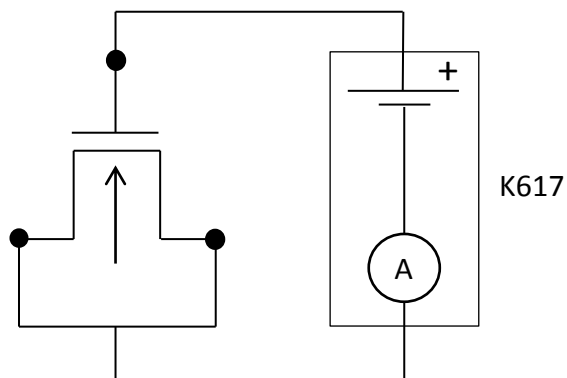


Figura 2.13: Circuito para medida da corrente de porta do MOSFET.

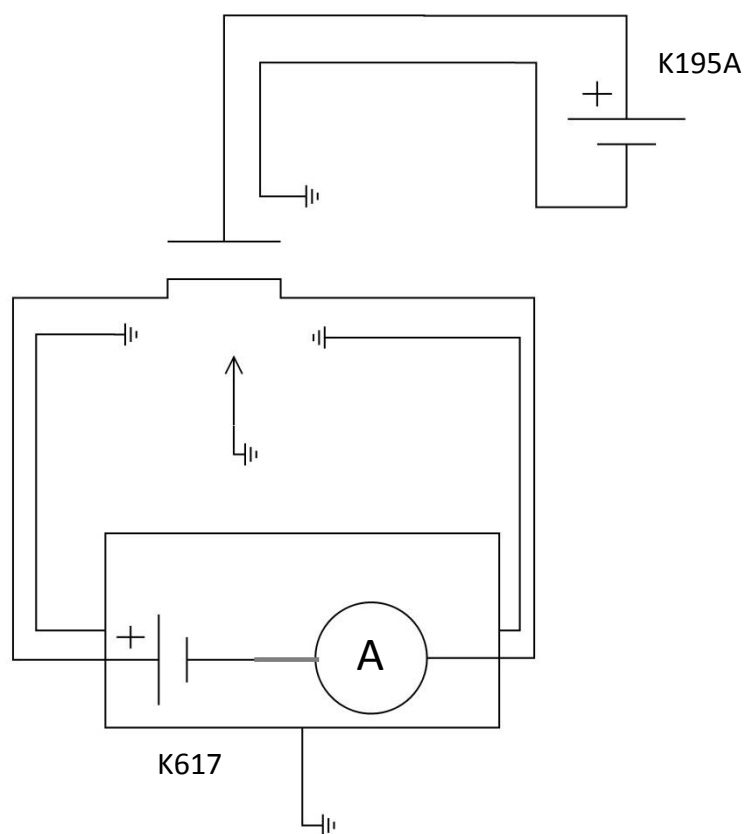


Figura 2.14: Circuito para medida das curvas de saída do MOSFET.

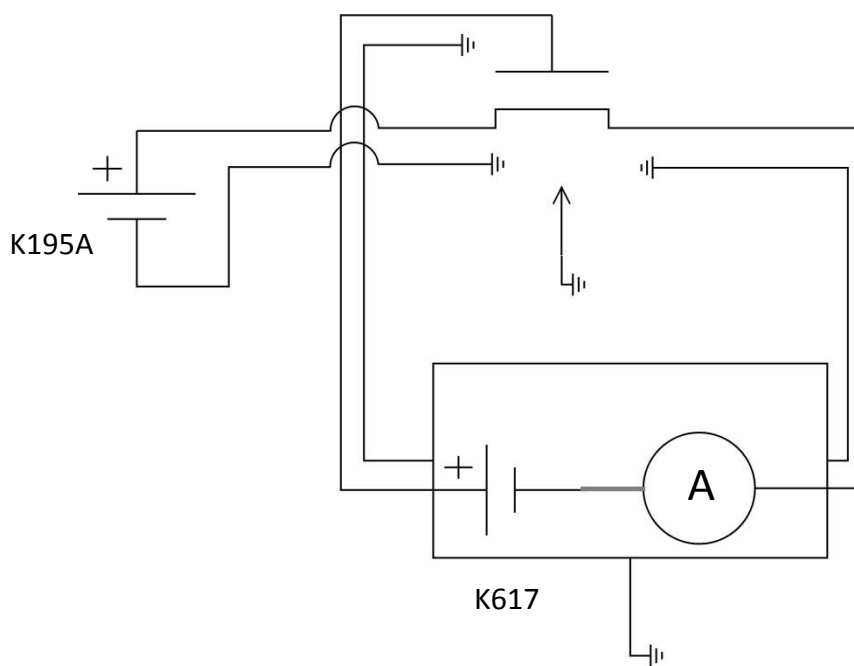


Figura 2.15: Circuito para medidas da curva de transcondutância do MOSFET.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do filme de a-Si:H

3.1.1. Objectivo

O objectivo deste estudo consistiu na caracterização do filme fino de a-Si:H depositado em substratos do tipo 2. Primeiramente, pretende-se estudar o filme *as-deposited*, de modo a verificar a presença de hidrogénio e o tipo de ligações que o mesmo estabelece com o silício, pela técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Posteriormente, o filme depositado foi ao forno de difusão, onde foi sujeito à etapa de desidrogenação. Durante esta fase espera-se uma libertação de todo o hidrogénio presente no filme. Após a concretização da desidrogenação é necessário uma nova análise FTIR, por forma a verificar se houve libertação total do hidrogénio. Posteriormente este filme é levado novamente ao forno para a etapa de penetração de dopante.

Através da técnica de Difracção de Raios-X (DRX), pretende-se observar a estrutura do filme nos diferentes estágios e a possível recristalização do filme de silício após difusão. Foi feita também uma análise morfológica pela técnica de microscopia electrónica de varrimento (SEM).

3.1.2. Planificação

O filme de a-Si:H foi depositado nas condições consideradas óptimas para a produção dos dispositivos. Os filmes depositados para a produção de junções e transístores tem espessuras de aproximadamente 500 Å, no entanto para a técnica DRX, espessuras nesta ordem não são possíveis de analisar, isto porque, no estudo de filmes finos pouco espessos a influência do substrato pode ser dominante em relação à película. Por esse motivo, foram produzidas amostras com $\approx 3000 - 5000$ Å de espessura. A tabela 3.1 pretende mostrar as etapas que a amostra sofreu e em que fase do processo foram analisadas.

Tabela 3.1: Etapas a que as amostras foram sujeitas.

	Deposição de a-Si:H	Desidrogenação	Difusão
LCS56A	X		
LCS56C	X	X	
LCS56B	X	X	X

3.1.3. Resultados

3.1.3.1. FTIR

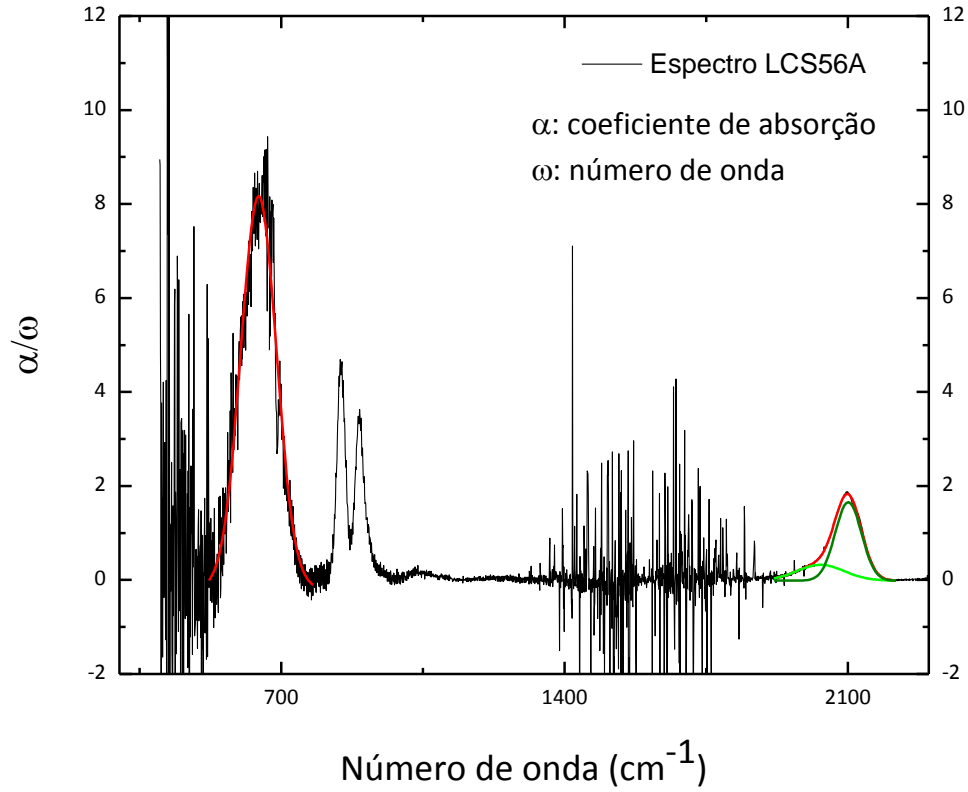


Figura 3.1: Espectro da amostra LCS56A.

Na figura 3.1, podemos observar os picos referidos na tabela 6.1 (ver anexo). Analisa-se o pico para o modo vibracional *wagging* (640 cm^{-1}) e os picos que se sobrepõem (2000 e 2100 cm^{-1}) para o modo vibracional *stretching*, para os quais se fez um ajuste gaussiano. Foi possível calcular a concentração de hidrogénio para as diferentes ligações, como se mostra na tabela 3.2, recorrendo à expressão 3.1.

$$N_H = A \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (3.1)$$

$$A_{640} = (2,1 \pm 0,2) \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$$

$$A_{2000} = (9,0 \pm 1,0) \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}, \text{ e } A_{2100} = (2,2 \pm 0,2) \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \quad [16]$$

Tabela 3.2: Número de onda e percentagem de hidrogénio para as diferentes amostras.

		Si-H _x	Si-H	Si-H ₂
LCS56A	ω (cm ⁻¹)	644	2032	2101
	[H] (%)	28,1	8,3	37,6
LCS56C	ω (cm ⁻¹)	643	2036	2101
	[H] (%)	28,4	6,8	37,1
LCS56B	ω (cm ⁻¹)	644	2035	2100
	[H] (%)	29,2	8,0	37,2

Com os resultados obtidos, verifica-se que existem mais ligações Si-H₂ do que Si-H. Isto deve-se ao facto de o filme ser processado a baixa temperatura (70 °C). Se a temperatura de processo fosse consideravelmente superior, estas percentagens viriam invertidas. Normalmente espera-se que venham maximizadas as ligações Si-H e minimizadas as ligações Si-H₂, para um filme de boa qualidade como semiconductor. Contudo, para a produção de transístores neste trabalho, pretende-se apenas que o filme de a-Si:H seja a fonte de dopante. É de notar a discrepância entre os valores de Si-H_x e da soma de SiH + SiH₂. Uma vez que não se contabilizam as ligações SiH₃, seria de esperar que a concentração de hidrogénio determinada através dos modos vibracionais *stretching* fosse menor ou, no limite, igual à determinada através do modo *wagging*. No entanto tal não acontece. Uma possível explicação para o facto, pode estar relacionada com a densidade do a-Si:H que pode aumentar cerca de 16% para concentrações de hidrogénio da ordem dos 20% [17], alterando o valor das constantes A.

Após a desidrogenação, pretende-se verificar através de nova análise FTIR (figura 3.2 a)), a perda total de hidrogénio. No entanto, como a medida tem bastante ruído (principalmente para números de onda na ordem dos 640 cm⁻¹), a figura 3.2 b) mostra o espectro após deposição (amostra LCS56A) e o espectro após desidrogenação (LCS56C) para a zona do pico que diz respeito ao modo vibracional *stretching* onde é clara a perda total de hidrogénio.

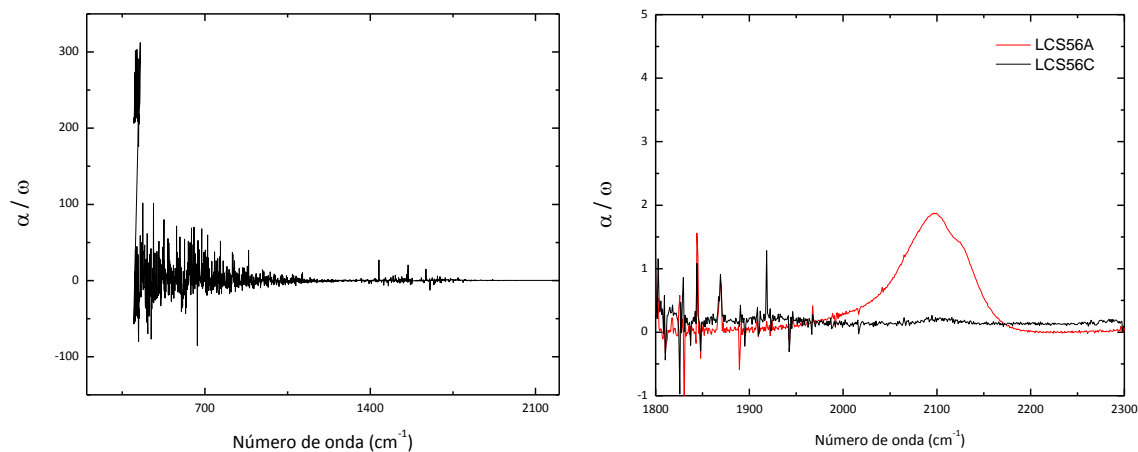


Figura 3.2: a) Espectro da amostra LCS56A após desidrogenação; b) comparação dos espectros da amostra após deposição (LCS56A) e após desidrogenação (LCS56C).

3.1.3.2. DRX

A figura 3.2 mostra o difractoograma no intervalo de 2θ da bolacha de silício usada para a deposição do filme de a-Si:H. Assim, é possível confirmar a orientação cristalográfica da bolacha, que se sabia à partida que era (100).

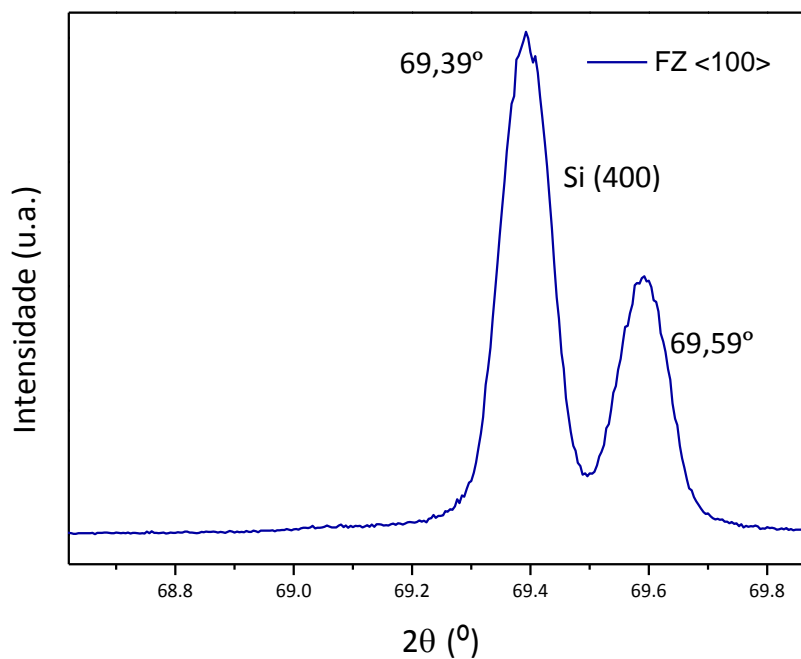


Figura 3.3: Difractoograma da bolacha de silício.

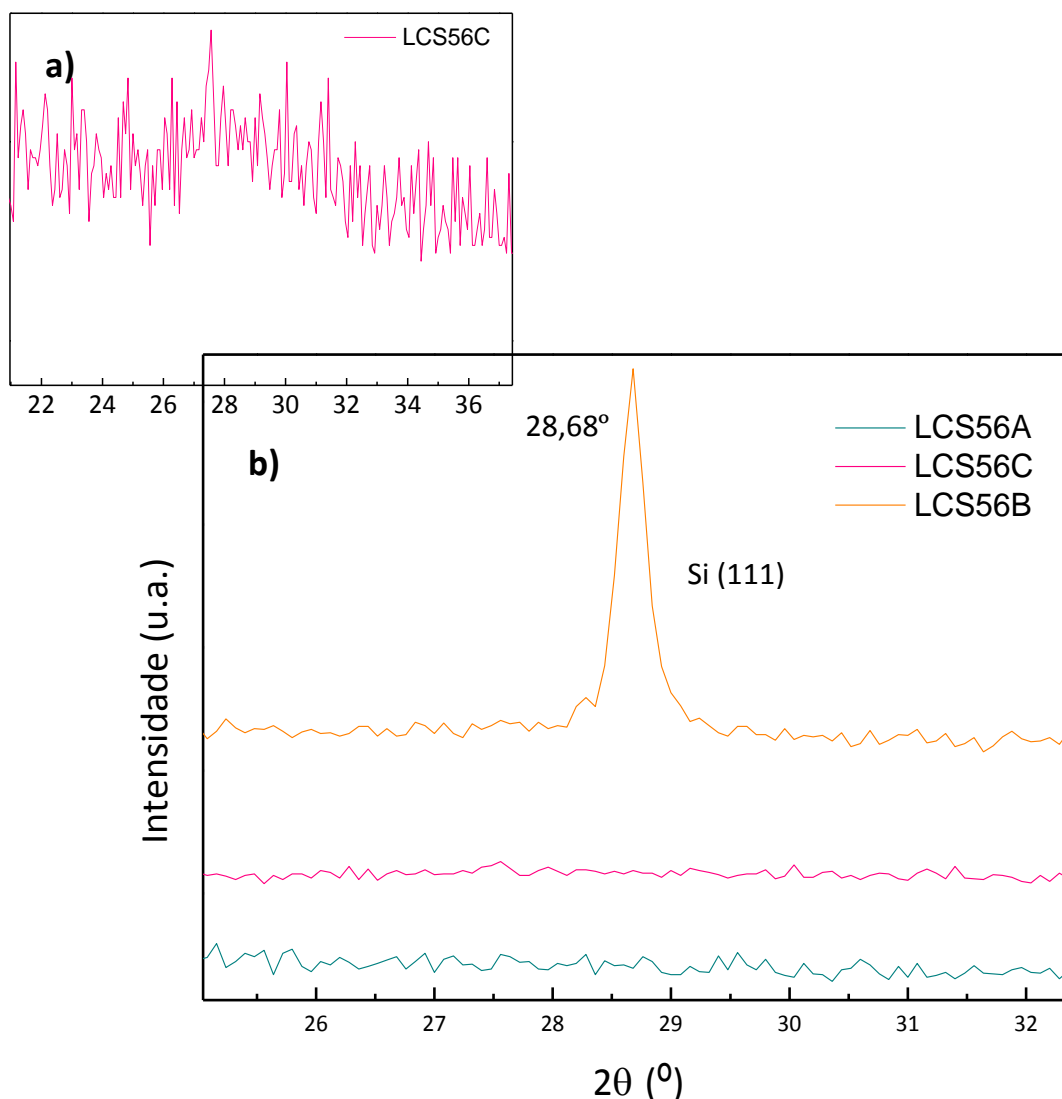


Figura 3.4: Difractograma a) para as diferentes amostras; b) amostra LCS56C (menor aplicação).

Pela figura 3.3 b) podemos observar o comportamento do filme amorfo ao longo das diferentes etapas de processamento. O espectro da amostra LCS56A é de um filme amorfo hidrogenado. Seguidamente à etapa de desidrogenação (LCS56C) o filme parece manter o seu carácter amorfo. No entanto, numa menor ampliação da curva (figura 3.3 a)) é possível observar uma pequena bossa na zona dos 25 a 30° que pode ser indicativa do início da nucleação de alguns cristais. Posteriormente à difusão, o difractograma apresenta um pico com $2\theta = 28,68^\circ$, característico do silício. O pico evidência a recristalização do filme de silício, com a orientação cristalográfica (111).

Sendo a orientação da bolacha (100) e do filme recristalizado (111) podemos concluir que a recristalização do filme não é induzida pela bolacha. O filme tem uma nucleação dos cristalitos própria.

3.1.2.3. SEM

As amostras analisadas foram contrastadas com a solução de etching do SiO_2 da tabela 2.2.

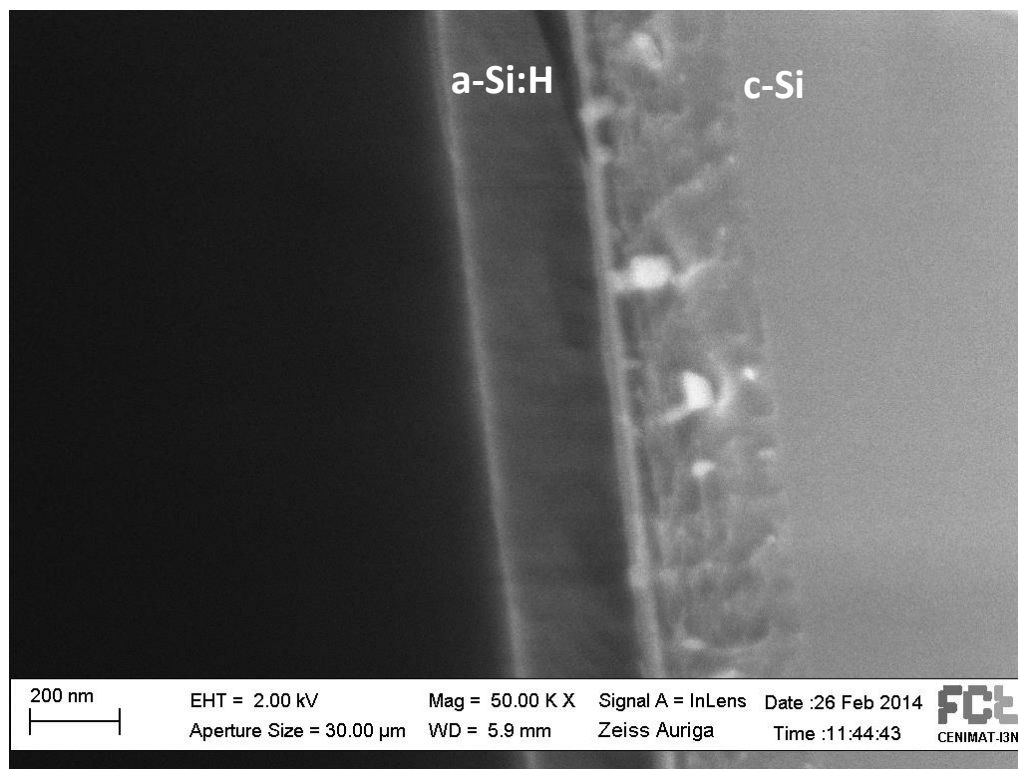


Figura 3.5: Imagem SEM do filme *as-deposited* (LCS56A).

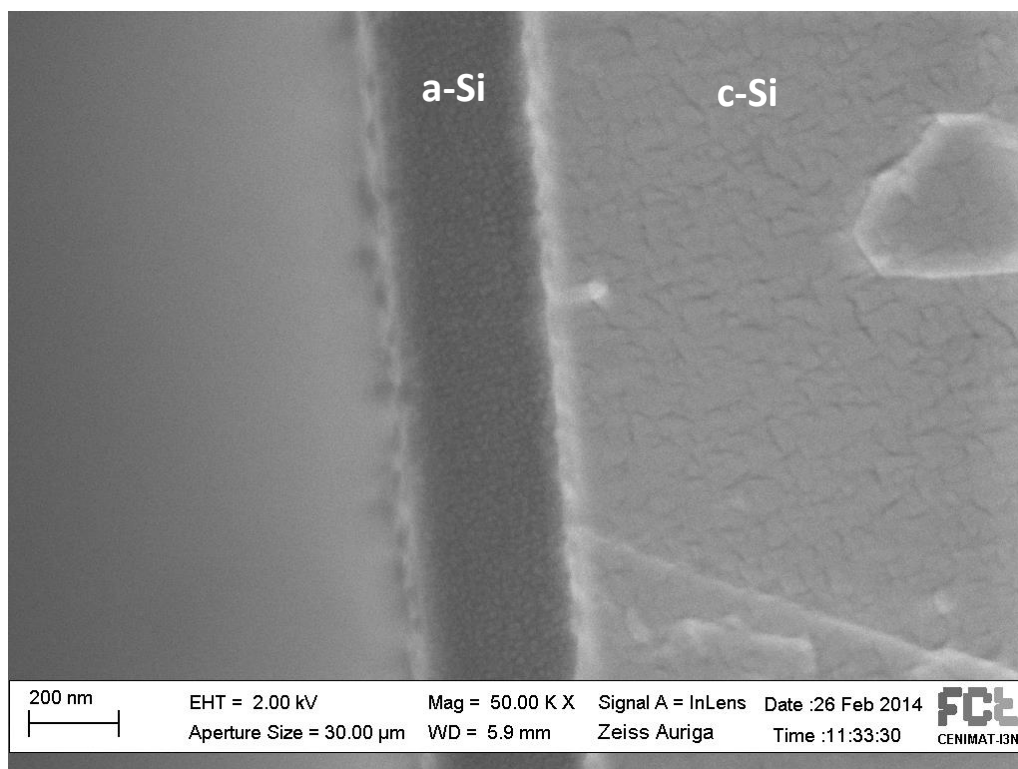


Figura 3.6: Imagem SEM do filme após desidrogenação (LCS56C).

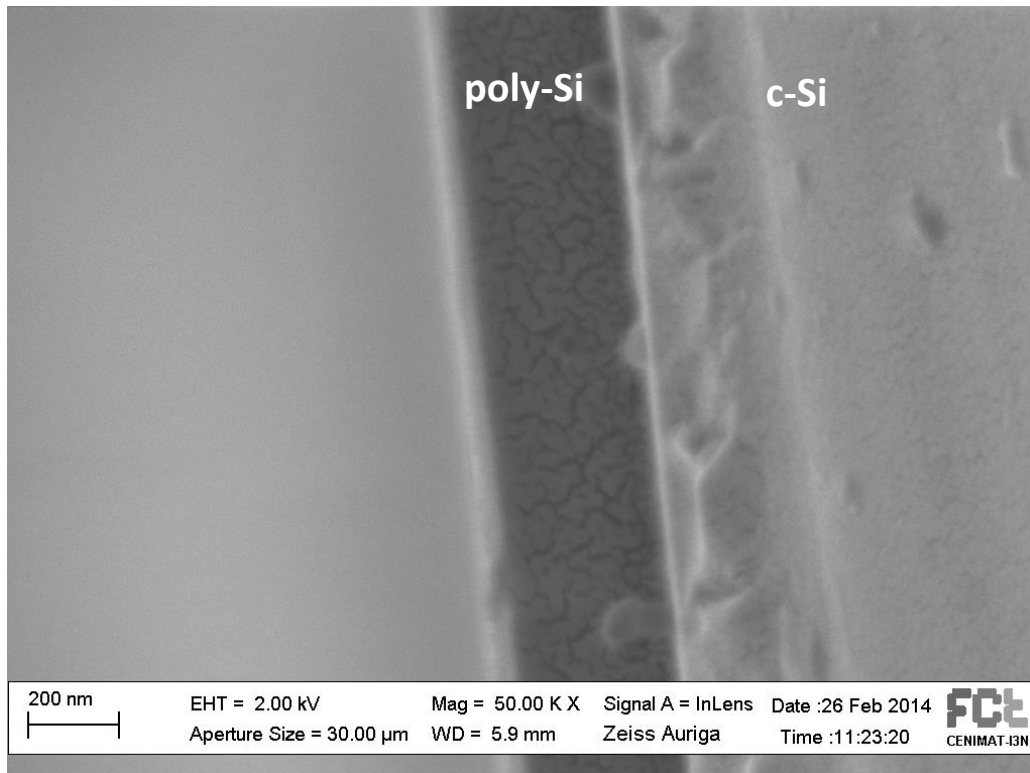


Figura 3.7: Imagem SEM do filme após difusão (LCS56B).

Através da figura 3.4 podemos observar (em corte) o filme amorfo *as-deposited* (LCS56A). A figura 3.5 mostra o filme após desidrogenação (LCS56C) onde é possível observar um granulado que poderá ser indicativo de um início de nucleação. A figura 3.6 mostra o filme após difusão (LCS56B) onde por DRX foi possível observar a sua recristalização, denunciada na figura pelas zonas visíveis de limite de grão.

3.2. Concentração de fósforo no filme a-Si:H: *as-deposited* e após difusão de dopante

3.2.1. *Objectivo*

Com este estudo pretende-se avaliar a concentração de fósforo e a sua evolução ao longo do processamento.

Inicialmente, pretende-se saber a quantidade de fósforo no filme de a-Si:H *as-deposited* e posteriormente, avaliar a quantidade de dopante que migrou para o silício cristalino e assim obter a percentagem de dopante que foi difundido.

Através da medida da resistência-folha da zona difundida pretende-se ainda determinar a quantidade de átomos dopantes electricamente activos.

3.2.2. Planificação

Inicialmente calculou-se o N_{BC} do substrato, considerando que:

- A área do substrato é de $5 \times 10,06$ mm e espessura de 280 μm .
- O espaçamento entre as pontas do FPP é $s = 1,6$ mm.
- Os valores medidos no FPP foram: $R_{S1} = 270 \Omega/\text{sq}$ (tipo p) e $V/I = 59,6 \Omega$.

Observação: R_{S1} – resistência-folha medida; R_{S2} – resistência-folha aplicando o factor de correcção.

Considerando $d = 5$ mm foi calculado o quociente:

$$\frac{d}{s} = \frac{5,0}{1,6} = 3,125$$

Consultando as curvas do factor de correcção do manual do aparelho (anexo 6.3) obtem-se um factor de correcção de 0,595. Aplicando este factor de correcção à expressão 2.3, temos que:

$$R_{S2} = 59,6 \times 0,595 \times 4,53 = 160,92 \Omega/\text{sq}$$

A resistência-folha é dada por,

$$R_S = \frac{\rho}{e}$$

ρ : Resistividade

e : Espessura

Então, uma vez que a espessura da bolacha é de 280 μm ,

$$\rho = R_S \times e = 160,92 \times 280 \times 10^{-4} = 4,5 \Omega \cdot \text{cm}$$

Pelos gráficos de concentração em função da resistividade, obtemos $N_{BC} = 3,1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$.

Recorrendo à técnica de SIMS, traçam-se os perfis para: i) uma amostra obtida após deposição de a-Si:H (LCS32R2E – figura 3.7) com espessura de 3440 Å e ii) uma amostra obtida após uma difusão de dopante de 2h a 1000 °C (LCS32B – figura 3.8) a partir de uma camada pré-depositada de a-Si:H com 506 Å. Para ambas as amostras a concentração de fosfina usada na deposição do filme de a-Si:H foi de 1,5%.

No que diz respeito à amostra LCS32B temos:

- As dimensões da área difundida: $3,4 \times 6,4$ mm.
- As medidas feitas no FPP: $R_{s1} = 72 \text{ } \Omega/\text{sq}$ (tipo n) e $V/I = 15,96 \text{ } \Omega$.

Foi então calculado o quociente:

$$\frac{d}{s} = \frac{3,4}{1,6} = 2,125$$

Recorrendo às curvas do factor de correcção (anexo 6.3) retira-se o valor de 0,442.

Aplicando este factor de correcção a V/I , temos que:

$$R_{s2} = 15,96 \times 0,442 \times 4,53 = 31,92 \text{ } \Omega/\text{sq}$$

Seguidamente procede-se às seguintes determinações:

- i) Pela análise do perfil de SIMS da amostra *as-deposited* (LCS32R2E), pode-se obter a concentração de dopante que está presente no filme amorfo (aproximadamente constante). Utilizando esta informação em conjunto com a espessura do filme de a-Si:H que foi usado para difusão (LCS32B), poderemos obter a quantidade de dopante por unidade de área (dose) que este filme continha antes da difusão.
- ii) Integrando o perfil da amostra LCS32B (após difusão e remoção da camada pré-depositada) ao longo da espessura obtém-se a dose (Q_A) que migrou para o c-Si. Assim, é possível calcular a percentagem de dopante que foi difundida do filme de a-Si para a bolacha de c-Si.

Os cálculos da integração do perfil de SIMS para a obtenção de Q_A são realizados recorrendo ao programa Matlab, usando a função de integração trapezoidal (*trapz*).

Para o cálculo da percentagem de Q_A que está electricamente activa, procedeu-se da seguinte forma:

Assumindo que ao longo da espessura de integração, a fracção de Q_A electricamente activa se mantém constante, a resistência-folha que se obterá nessa difusão será [18]:

$$R_s = \frac{1}{qf \int_0^{x_j} \mu(x)N(x)dx} \quad (3.2)$$

q: carga do electrão

f: fracção de átomos de dopante electricamente activos

x_j : profundidade de junção

μ : mobilidade dos portadores

N: concentração de dopante

Observação: A expressão 3.1 foi adaptada, de modo a ter em conta que a mobilidade depende de x (uma vez que depende de N(x) e que apenas uma fracção dos átomos de dopante está electricamente activa.

Uma vez que a resistência-folha (já corrigida com CF) é conhecida, é possível obter a fracção de átomos de dopante electricamente activos, f.

$$f = \frac{1}{qR_{S2} \int_0^{x_j} \mu(x)N(x)dx} \quad (3.3)$$

Para determinação de $\mu(x)$, recorreu-se ao programa Matlab, usando a função de interpolação (*interp1*), sobre uma tabela de valores de $\mu(N(x))$. Para cálculo do integral, utilizou-se a função *trapz*.

A tabela 3.3 resume os parâmetros atrás referidos.

Tabela 3.3: Resumo dos parâmetros utilizados os cálculos de f.

	Espessura (Å)	R_{S1} (Ω/sq)	V/I (Ω)	Factor de correção	R_{S2} (Ω/sq)	N_{BC} (cm ⁻³)
Substrato	280 μm	270	59,6	0,595	160,92	$3,1 \times 10^{15}$
LCS32B	506 Å	72	15,96	0,442	31,92	N/A
LCS32R2E	3440 Å	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

Observação: R_{S1} - resistência-folha medida; R_{S2} - resistência-folha calculada aplicando o factor de correção.

3.2.3. Resultados

3.2.3.1. Determinação da fracção da dose transferida para o silício cristalino

A figura 3.7 mostra o perfil, obtido pela técnica de SIMS, da amostra LCS32R2E após deposição de a-Si:H.

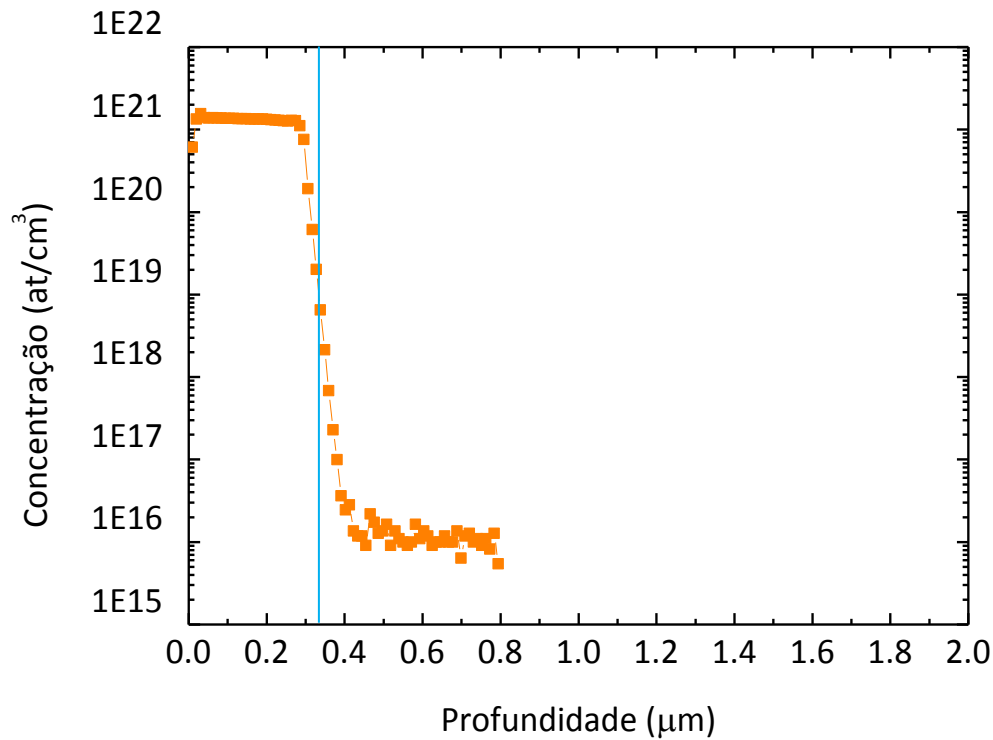


Figura 3.8: Perfil SIMS do filme de a-Si:H as-deposited (amostra LCS32R2E).

Observa-se que a concentração de fósforo se mantém constante ao longo do filme de a-Si:H e que no c-Si (substrato) não existem átomos de fósforo. É possível observar a interface a-Si:H/c-Si.

Através deste perfil, obtêm-se $C_0 = 1,3 \times 10^{21} \text{ at/cm}^3$ e assim é possível a determinação da dose inicialmente presente no filme da amostra LCS32B, antes da difusão – uma vez que a concentração na fase gasosa desta amostra é a mesma da amostra LCS32R2E, poderemos utilizar C_0 também como a concentração inicial daquela. Como a espessura do filme pré-depositado, antes da difusão, era de 506 \AA , a dose inicialmente presente neste filme era de:

$$Q_{A0} = 1,3 \times 10^{21} \times 506 \times 10^{-8} = 6,58 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$$

A amostra LCS32B, após difusão e remoção da camada pré-depositada, apresenta o perfil que se observa na figura 3.8, onde também se apresenta N_{BC} .

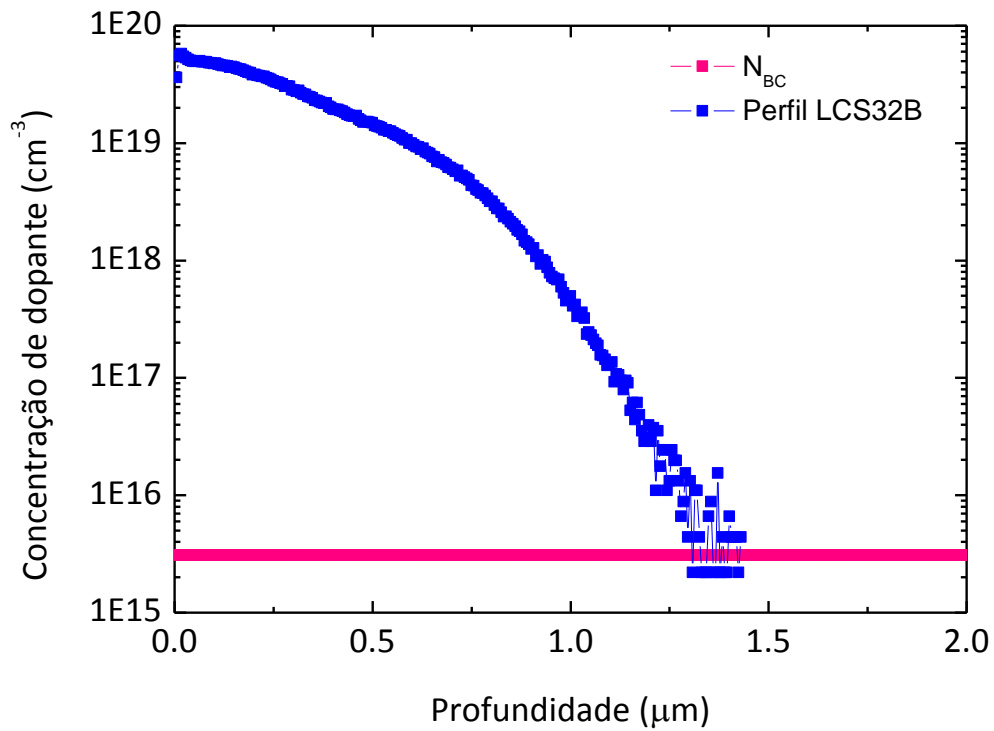


Figura 3.9: Perfil SIMS após difusão da amostra LCS32B.

Deste perfil é possível retirar a profundidade de junção, concentração à superfície e dose (após integração).

Tabela 3.4: Parâmetros da amostra LCS32B obtidos pelo perfil de SIMS.

x_j (μm)	C_s (at/cm^3)	Q_A (at/cm^2)
1,3	5×10^{19}	$1,95 \times 10^{15}$

Por comparação dos valores de Q_A e Q_{A0} , calcula-se a percentagem de dopante que passa do filme de a-Si:H para o c-Si, % Q_{ADif} .

$$\% Q_{ADif} = \frac{1,95 \times 10^{15}}{6,53 \times 10^{15}} \times 100 = 29,86\%$$

Desta forma, conclui-se que apenas cerca de 30% do dopante passa do filme para o c-Si, sendo que $\approx 70\%$ fica retido.

3.2.3.2. Determinação da fracção da dose difundida que está electricamente activa

Utilizando a expressão 3.2, resolvida numericamente em Matlab, obteve-se uma fracção de átomos dopantes electricamente activos na zona difundida (f).

$$f = \frac{1}{q \times 31,92 \times 2,25 \times 10^{17}} \times 100 = 87\%$$

Assim conclui-se que cerca de 87% dos átomos dopantes contribuem para a condução eléctrica.

3.3. Junções n^+p

3.3.1. Estudo das características da junção em função da concentração à superfície

3.3.1.1. Objectivo

Sendo as junções n^+p parte integrante do dispositivo MOSFET é necessária a sua produção e estudo.

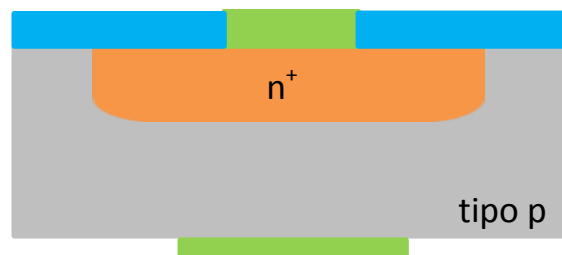


Figura 3.10: Estrutura em corte das junções produzidas.

O estudo que se segue teve em conta a influência da concentração de dopante à superfície da bolacha de silício (C_s), nas características das junções. Para estudar a influência de C_s é necessário realizar um varrimento da percentagem de gás dopante durante a deposição do filme de silício amorfo, pois esta percentagem irá influenciar a concentração de dopante no filme sólido, C_0 . Para estudar a influência de C_s nas junções é então necessária a deposição de filmes de a-Si:H com diferentes

concentrações C_0 e a sua posterior a difusão. Tendo em conta amostras produzidas por Velozo *et al* [19] (cuja dopagem na fase gasosa era de 1,5%) e para uma difusão de 2 h a 1000 °C, tem-se $C_s = 4,4 \times 10^{20}$ at/cm³ (valores obtidos por SIMS).

A qualidade das junções é influenciada por C_s e por x_j [20] (aumentando a concentração à superfície, é conveniente baixar x_j). Alguns autores [20][21] calcularam as profundidades de junção óptimas para um certo C_s . Apesar dos seus valores não coincidirem é possível definir um intervalo de valores típicos $C_s \approx [5 \times 10^{18} - 5 \times 10^{19}]$ at/cm³ e $x_j \approx [0,3 - 2]$ μm. Assim, é possível definir uma gama de valores que é conveniente estudar por forma a encontrar as condições óptimas de produção.

3.3.1.2. Planificação

Tendo em conta o referenciado em 3.2.1.1. e comparando os valores dos autores ([19] com [20][21]) nota-se que o valor $C_s = 4,4 \times 10^{20}$ at/cm³ está fora do intervalo de valores típicos. Como tal e por forma a diminuir a profundidade de junção para além das penetrações de 2h a 1000 °C (amostras B) realizar-se-á também amostras para penetrações de 1h a 900 °C (amostras A).

Sendo a desidrogenação uma etapa determinante na penetração partindo da pré-deposição através do filme fino, os filmes a depositar terão espessuras finas (500 Å) por forma a evitar problemas de *blistering*.

Numa primeira fase vamos considerar um valor inferior do intervalo que pretendemos estudar $C_s = 10^{18}$ at/cm³.

Recorrendo à equação 1.16,

$$C_s = \frac{Q_A}{\sqrt{\pi D t}} \Rightarrow Q_A = 10^{18} \cdot \sqrt{\pi D t} = 6,9 \times 10^{13} \text{ at/cm}^2$$

sendo,

$$D = 1,25 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{min} \text{ [19]}$$

$$t = 120 \text{ min.}$$

Como pretendemos filmes com espessura de ≈ 500 Å então,

$$C_0 = \frac{6,9 \times 10^{13}}{500 \times 10^{-8}} = 1,38 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$$

Observou-se (recorrendo a análises por SIMS), que para $[\text{PH}_3] = 1,5\%$, se obtém $C_0 = 1,1 \times 10^{21}$ at/cm³. Se pretendemos $C_0 \approx 1,4 \times 10^{19}$ at/cm³ então,

$$[PH_3] = \frac{Caudal (PH_3)}{Caudal (PH_3) + Caudal (SiH_4)} = \frac{1,4 \times 10^{19} \times 1,5}{1,1 \times 10^{21}} = 0,0191 \%$$

Como a resolução do MFC da fosfina é de 0,2 % vamos considerar então como valor mínimo do nosso intervalo de estudo, 0,025%. Então para $[PH_3] = 0,025 \%$,

$$C_0 = \frac{0,025 \times 1,1 \times 10^{21}}{1,5} = 1,8 \times 10^{19} at/cm^3$$

e,

$$Q_A = 1,8 \times 10^{19} \times 500 \times 10^{-8} = 9 \times 10^{13} at/cm^2$$

logo,

$$C_s = \frac{9 \times 10^{13}}{\sqrt{\pi D t}} = 1,3 \times 10^{18} at/cm^3$$

Quanto ao limite superior, devido ao limite da garrafa ser 2,5 % de fosfina, então,

$$C_0 = \frac{2,5 \times 1,1 \times 10^{21}}{1,5} = 1,8 \times 10^{21} at/cm^3$$

e,

$$Q_A = 1,8 \times 10^{21} \times 500 \times 10^{-8} = 9 \times 10^{15} at/cm^2$$

logo,

$$C_s = \frac{9 \times 10^{15}}{\sqrt{\pi D t}} = 1,3 \times 10^{20} at/cm^3$$

Assim sendo,

Tabela 3.5: Variação de $[PH_3]$ para as diferentes amostras.

Amostras	C_s (at/cm ³)	C_0 (at/cm ³)	$[PH_3]$ (%)	Fluxo (SiH ₄) (SCCM)	Fluxo (PH ₃) (SCCM)	Fluxo total (SCCM)
LCS28	$1,3 \times 10^{18}$	$1,8 \times 10^{19}$	0,025	9,9	0,1	10,0
LCS29	$2,7 \times 10^{18}$	$3,7 \times 10^{19}$	0,05	9,8	0,2	10,0
LCS30	$8,0 \times 10^{18}$	$1,1 \times 10^{20}$	0,15	9,4	0,6	10,0
LCS31	$3,2 \times 10^{19}$	$4,4 \times 10^{20}$	0,6	7,6	2,4	10,0
LCS32	$8,0 \times 10^{19}$	$1,1 \times 10^{21}$	1,5	4,0	6,0	10,0
LCS33	$1,3 \times 10^{20}$	$1,8 \times 10^{21}$	2,5	0	10	10,0

3.3.1.3. Resultados

Os resultados do estudo realizado apresentam-se nas figuras 3.10 – 3.15 onde se mostram as curvas IV das junções produzidas. Relembre-se que as amostras A foram difundidas a 900 °C durante 1h e as amostras B a 1000 °C durante 2h. As referências das amostras indicam sequencialmente: o número da amostra e a percentagem de fosfina.

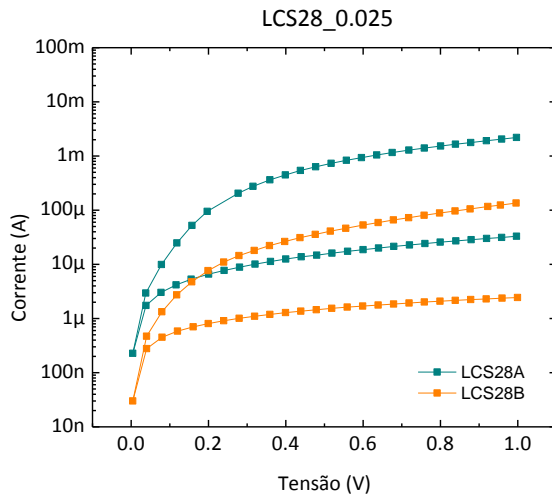


Figura 3.11: Curvas IV das amostras LCS28-A e LCS28-B.

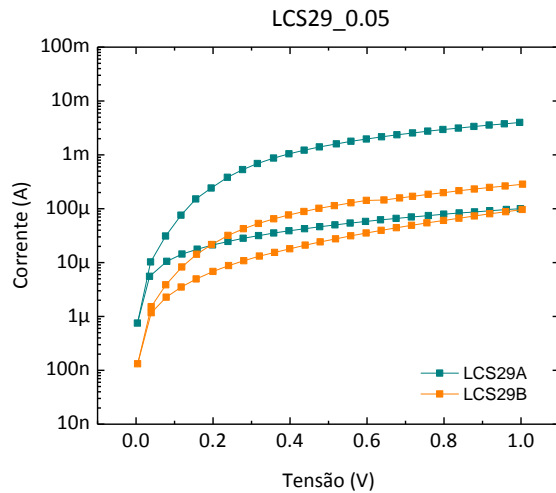


Figura 3.12: Curvas IV das amostras LCS29-A e LCS29-B.

Considerando a amostra 28 (figura 3.10) e comparando a razão de rectificação $I(1V)/I(-1V)$, da condição A e B vemos que o seu valor é equivalente (cerca de uma década e meia). A tabela 3.6 indica, que a amostra 28A apresenta uma resistência série mais baixa, indicando assim a franca condução do díodo. Por outro lado, a resistência paralelo da amostra 28B é bastante mais elevada, indicando a sua qualidade de rectificação, o que se traduz no baixo valor da corrente de saturação. Para as amostras 29 (figura 3.11), a condição A apresenta melhores características do que a condição B (tabela 3.6). A amostra 29B parece apresentar uma anomalia na curva $I(V)$, uma vez que a razão de rectificação é maior para $|0,5|V$ que para $|1|V$, o que não acontece em mais nenhuma amostra. O declive logarítmico acentuado em polarização inversa indica problemas de fuga na junção. Ainda assim, comparando as amostras 28 e 29 (A e B) em polarização directa observa-se que as curvas das amostras A vêm deslocadas para valores superiores de corrente relativamente às amostras B. Este deslocamento pode dever-se aos valores superiores da dopagem superficial, que vão diminuir a resistência de contacto ao metal, e por conseguinte, também a resistência série do díodo (ver tabela 3.6). Pela análise comparativa da amostra 28A e 29A verifica-se que esta última apresenta valores de corrente mais elevados, o que poderá ser explicado devido ao

aumento da quantidade de portadores de carga livres, através do aumento da dose incorporada na zona difundida.

Conclui-se assim, que as amostras com menor dose (percentagem de PH_3 entre 0,025 e 0,05 %) originam melhores resultados para penetrações de 1h a 900 °C e consequentemente, as dopagens de partida mais baixas requerem junções mais rasas.

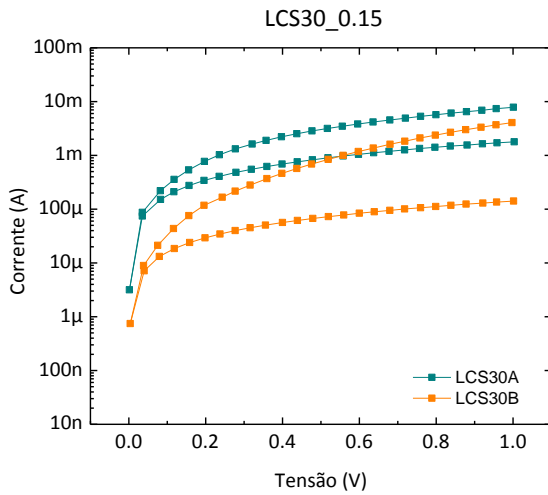


Figura 3.13: Curvas IV das amostras LCS30-A e LCS30-B.

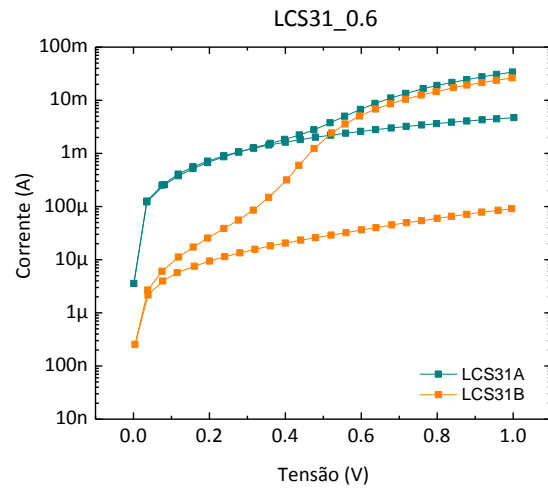


Figura 3.14: Curvas IV das amostras LCS31-A e LCS31-B.

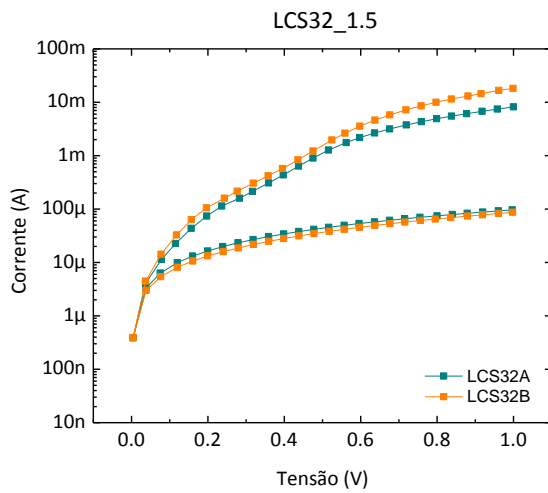


Figura 3.15: Curvas IV das amostras LCS32-A e LCS32-B.

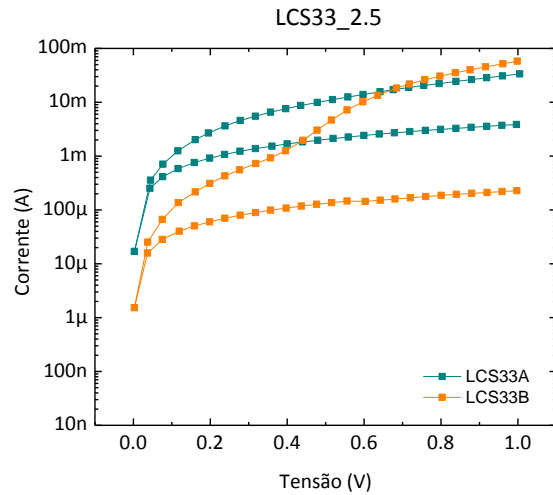


Figura 3.16: Curvas IV das amostras LCS33-A e LCS33-B.

Considerando as amostras das Figs. 3.12 a 3.15 e para as diferentes percentagens de $[PH_3]$, as junções melhoram com o aumento da dopagem para a maior profundidade de junção (amostras B). As amostras 31B, 32B e 33B apresentam um boa razão de rectificação e baixas resistências série.

No entanto, as amostras 32 A e B apresentam curvas praticamente idênticas o que pode ser indicativo de que a percentagem de fosfina de 1,5% é um parâmetro optimizado da dopagem. Esta amostra foi considerada como a melhor pois apresentou também as melhores características como célula solar (estudo realizado em paralelo). A amostra 33B, apesar de apresentar também uma boa característica não foi escolhida dado apresentar uma maior variabilidade de resultados observada após sucessivas tentativas de reprodução.

Assim, para as restantes dopagens as amostras processadas durante 2h a 1000 °C apresentam melhores características. Conclui-se que para dopagens mais altas requer-se maiores profundidades de junção.

O traçado das curvas facilitou a apresentação da tabela 3.6 onde se indicam os parâmetros característicos calculados para as diferentes amostras.

Tabela 3.6: Resumo dos parâmetros calculados para as junções.

Amostra	$[PH_3]$ (%)	C_0 (at/cm ³)	$R_{ON/OFF}$	R_s (Ω)	R_p (Ω)	V_T (V)	η	I_{SAT} (A)
LCS28A	0,025	$1,8 \times 10^{19}$	$6,67 \times 10^1$	355,87	32040	0,26	1,96	$2,42 \times 10^{-7}$
LCS28B			$5,55 \times 10^1$	5102,04	464187	0,34	1,62	$1,34 \times 10^{-6}$
LCS29A	0,05	$3,7 \times 10^{19}$	$3,97 \times 10^1$	206,61	10485	0,19	1,69	$4,75 \times 10^{-6}$
LCS29B			$0,29 \times 10^1$	3225,80	10800	0,15	2,06	$8,04 \times 10^{-7}$
LCS30A	0,14	$1,1 \times 10^{20}$	$0,44 \times 10^1$	113,25	565	0,16	2,57	$5,65 \times 10^{-5}$
LCS30B			$2,87 \times 10^1$	137,00	7320	0,46	2,15	$4,95 \times 10^{-6}$
LCS31A	0,6	$4,4 \times 10^{20}$	$0,72 \times 10^1$	14,06	208	0,53	3,69	$9,74 \times 10^{-5}$
LCS31B			$2,91 \times 10^2$	18,52	12613	0,52	2,50	$1,66 \times 10^{-6}$
LCS32A	1,5	$1,1 \times 10^{21}$	$8,51 \times 10^1$	68,17	10546	0,46	1,96	$2,16 \times 10^{-6}$
LCS32B			$2,09 \times 10^2$	27,45	12791	0,52	1,76	$2,27 \times 10^{-6}$
LCS33A	2,5	$1,8 \times 10^{21}$	$0,87 \times 10^1$	22,73	271	0,28	2,64	$2,07 \times 10^{-4}$
LCS33B			$2,53 \times 10^2$	8,58	4691	0,53	2,25	$1,56 \times 10^{-5}$

3.3.2. Estudo da influência do método de remoção da camada pré-depositada

3.3.2.1. Objectivo

Neste estudo foram analisadas: i) a qualidade do óxido de passivação e a consequente existência de possíveis correntes de fuga da junção na interface óxido/substrato; ii) a eficácia relativa de um processo alternativo de remoção da camada pré-sepositada.

Por forma a melhorar a qualidade da interface Si/SiO₂, a oxidação passou a ser processada em duas etapas: primeiro por via húmida e por último por via seca, esperando-se, consequentemente, uma melhoria na referida interface. A incorporação desta alteração correspondeu à amostra LCS59A. Por outro lado, testou-se uma forma alternativa de remoção da camada pré-depositada, procurando averiguar se a forma utilizada até agora (a oxidação seguida de remoção por *etching*) apresentava algum problema específico. Para tal, após a etapa de difusão, procedeu-se à remoção do a-Si por *plasma etching*, sem recurso a oxidação intencional da amostra para este fim. A incorporação desta alteração correspondeu à amostra LCS59B.

3.3.2.2. Planificação

Foram então realizadas duas amostras com etapas distintas. Estas foram produzidas nas condições das junções anteriores, mas com algumas diferenças que a seguir se referem:

A amostra A sofreu um *etching* total de SiO₂ por via húmida de total após a difusão por forma a remover algum óxido formado não intencionalmente durante esta etapa. Após a etapa seguinte, de oxidação húmida, fez-se outro *etching* húmido total por forma a garantir que o filme recristalizado e oxidado seja completamente removido. A amostra foi novamente oxidada, mas o crescimento deste óxido foi feito em duas etapas sequenciais: primeiro uma oxidação húmida e depois uma seca.

A amostra B também sofreu, tal como a A, um *etching* húmido após a difusão. Posteriormente submeteu-se aquela amostra a uma etapa de *plasma etching* por forma a garantir a remoção do filme de a-Si recristalizado, sem recorrer ao método de oxidação e *etching* húmido (parâmetros do PE: t = 2 min 30 seg, removeu $\approx 1260\text{\AA} = 0,126\text{ }\mu\text{m}$). O objectivo é comparar os 2 métodos de remoção do a-Si. Para estas amostras foram depositados dois contactos ao substrato, um contacto frontal e outro posterior (verso), de modo a possibilitar medidas em modo planar e em transversal.

A figura 3.16 mostra as etapas a que a amostra LCS59A e B foram sujeitas.

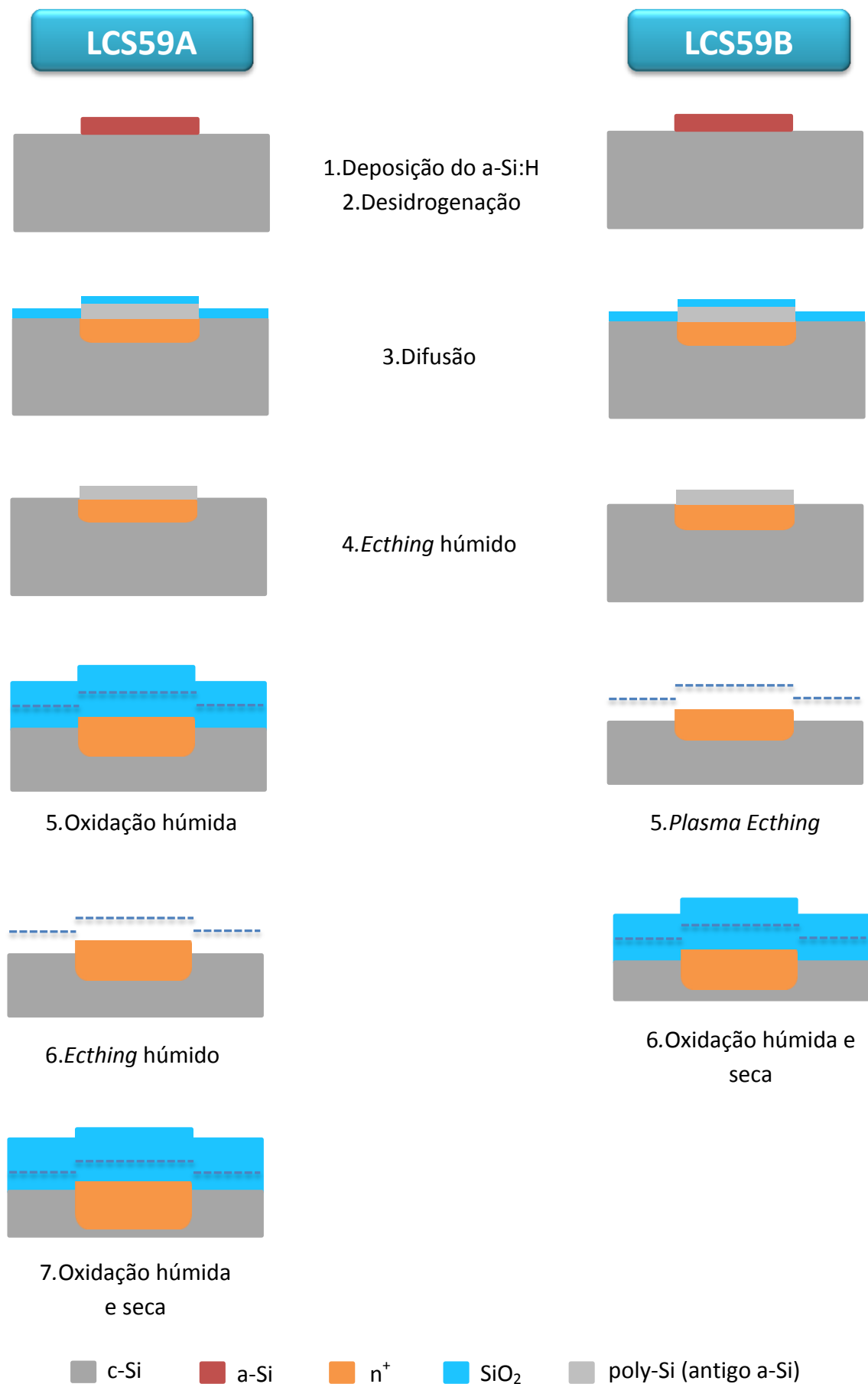


Figura 3.17: Esquema do processamento a que as amostras LCS59A e B foram sujeitas.

3.3.2.3. Resultados

As figuras 3.17 e 3.18 mostram a curva $I(V)$ da amostra cuja camada pré-depositada foi removida por oxidação e *etching* húmido (LCS59A).

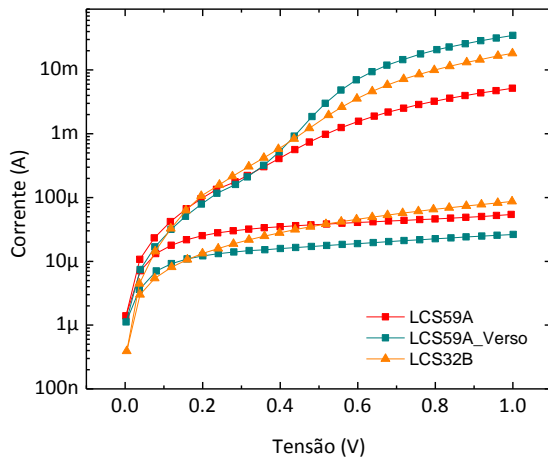


Figura 3.18: Gráfico semi-log da curva IV de uma junção LCS59A com contactos metálicos planares e em transverso e comparação com a amostra LCS32B.

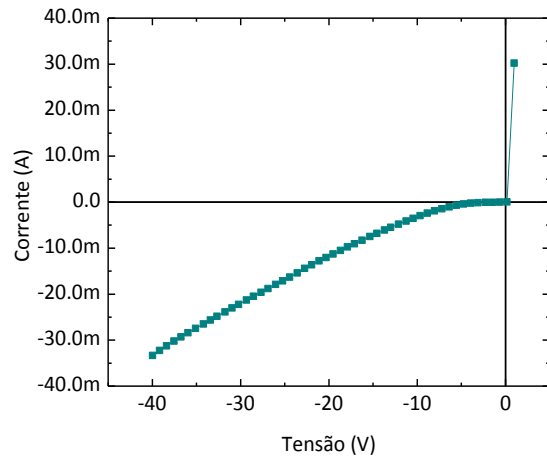


Figura 3.19: Curva indicativa da medida para tensão de ruptura (LCS59A no modo transverso).

As curvas da figura 3.17 indicam que a junção (LCS59A) apresenta características superiores à junção obtida no estudo inicial (LCS32B) – Relembre-se que todas as medidas no estudo inicial foram feitas no modo transverso.

Pode-se observar que houve uma melhoria na razão de rectificação (aumentou cerca de uma década).

Relativamente à junção LCS59A e agora comparando as medidas em configuração planar e em transversa, verifica-se uma melhoria da razão de rectificação na medida em modo transverso, sobretudo devido ao aumento da corrente em polarização directa. A distância que a corrente tem de percorrer no modo planar é superior à distância no modo transverso, aumentando por isso a resistência série e diminuindo a corrente.

No entanto, é de referir que, como a metalização dos contactos do verso ocorreu depois do recozimento dos contactos frontais, estes foram recozidos duas vezes. O duplo recozimento da amostra poderá também ajudar a explicar a diminuição de R_s e, sobretudo a pequena diminuição da corrente inversa. Se um segundo recozimento promover o consumo do Si superficial na liga (o que está mais dopado – talvez excessivamente dopado), poderemos ter como 1ª camada de semiconductor uma zona menos dopada, que pode dar origem a uma menor recombinação e portanto melhores resultados em polarização directa e inversa [20].

A figura 3.18 pretende mostrar a tensão de ruptura do dispositivo. No entanto, observa-se que a corrente inversa, a partir de -7V, aumenta (em módulo) de uma forma não esperada, não sendo possível verificar uma ruptura evidente.

As figuras 3.19 e 3.20 mostram a curva $I(V)$ da amostra cuja camada pré-depositada foi removida por *plasma etching* (LCS59B).

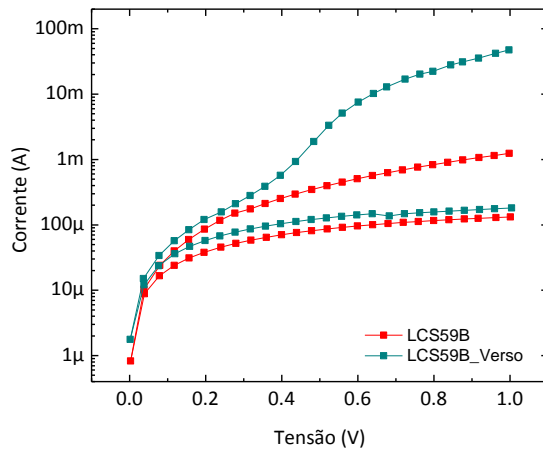


Figura 3.20: Gráfico semi-log da curva IV de uma junção LCS59B com contactos metálicos planares e em transverso.

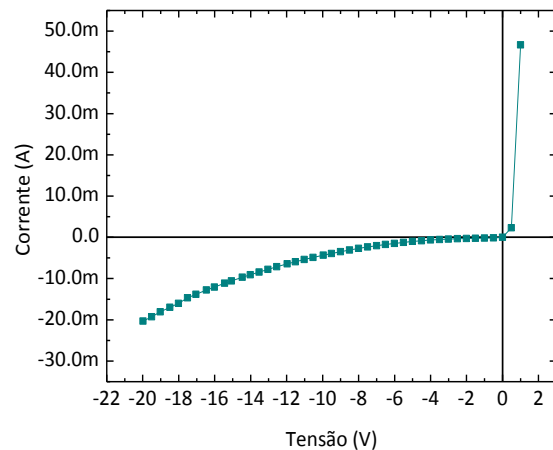


Figura 3.21: Curva indicativa da medida para tensão de ruptura (LCS59B no modo transverso).

Pela figura 3.19 observa-se novamente a melhoria do comportamento em modo transverso. Neste modo e comparativamente com a amostra LCS59A (figura 3.17), vemos que o comportamento não teve alterações significativas.

Assim, pode-se concluir que ambos os métodos de remoção da camada pré-depositada são praticamente equivalentes.

A baixa corrente, em polarização directa, obtida na configuração planar (com um só recozimento) revela uma resistência série anormalmente elevada, quando comparada com a sua homóloga da amostra LCS59A. Esta diferença está certamente relacionada com o processamento por *plasma etching*. Este tipo de processamento provoca um aumento da rugosidade da superfície final e o facto de recorrer ao SF_6 , para a erosão, liberta alguns resíduos de enxofre. Estes resíduos, úteis na obtenção de perfis anisótropos [22], devem ser limpos com recurso a um plasma de oxigénio que pode ser simultânea (misturando uma pequena percentagem de O_2 ao SF_6) ou feita *a posteriori*. Esta etapa não foi executada e tal levou a que a resistência de contacto entre o Al e o Si fosse muito elevada, mesmo após o primeiro recozimento. No entanto, após a deposição dos contactos no verso houve necessidade de proceder a um novo recozimento da amostra. O enxofre parece exodifundido ou ainda combinado

quimicamente, de tal forma que deixou de prejudicar o contacto Al/Si. Tal pode ser observado na medida em transverso da amostra LCS59B (figura 3.19).

Na tabela 3.7 mostram-se os valores para as medidas em modo transverso e modo planar.

Tabela 3.7: Parâmetros das amostras para as diferentes medidas.

Amostra		$R_{ON/OFF}$	$R_s (\Omega)$	$R_p (\Omega)$	$V_T (V)$	η	$I_{SAT} (A)$
LCS59A	Planar	$9,56 \times 10^1$	108,93	32563	0,44	3,22	$1,1 \times 10^{-5}$
	Transverso	$1,32 \times 10^3$	14,28	59009	0,51	3,56	$7,2 \times 10^{-6}$
LCS59B	Planar	$0,94 \times 10^1$	621,12	7382	0,28	2,96	$7,5 \times 10^{-6}$
	Transverso	$2,62 \times 10^2$	9,54	5926	0,57	3,02	$1,2 \times 10^{-5}$

Como conclusão e para escolha do processo de remoção da camada pré-depositada, poderemos invocar a melhoria marginal obtida com o processo de oxidação e, sobretudo, a simplicidade deste processo comparada com a do processo de plasma *etching*.

3.4. MOSFETs

3.4.1. Objectivo

Do estudo anterior obtiveram-se as condições óptimas para a produção de junções pn que vão incorporar os MOSFETs de canal n. A estrutura em corte do dispositivo apresenta-se na figura 3.21.

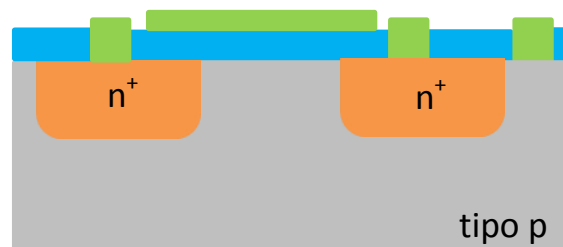


Figura 3.22: Estrutura em corte do MOSFET produzido.

3.4.2. Planificação

Como a melhor junção foi obtida para amostra LCS59A, recordam-se as suas características principais (tabela 3.8).

Tabela 3.8: Amostra seleccionada para produção de MOSFETs.

Amostra	C_s (at/cm ³)	C_0 (at/cm ³)	[PH ₃] (%)
LCS59-A	$8,0 \times 10^{19}$	$1,1 \times 10^{21}$	1,5

As amostras produzidas apresentam processamentos distintos: i) LCS54 foi produzida nas mesmas condições da junção LCS59A, ii) LCS63 foi produzida utilizando processos de limpeza mais rigorosos (RCA 1 e RCA 2), e o crescimento do óxido de porta teve duas etapas de oxidação (húmida e seca), iii) LCS64 foi produzida invertendo as etapas de produção, ou seja, iniciou-se o processamento com uma oxidação para mascaramento e posteriormente a deposição de a-Si:H. Este óxido é usado como óxido de porta pois fica protegido com fotorresiste durante a deposição (ver pp. 32). A tabela 3.9 mostra as espessuras do óxido para as diferentes amostras.

Tabela 3.9: Espessuras de SiO₂ para as diferentes amostras.

MOSFET	LCS54	LCS63	LCS64
Espessura SiO ₂ (Å)	2100	2500	5500

3.4.3. Resultados

Na figura 3.22 apresenta-se a fotografia de um MOSFET produzido.

As medidas para caracterização do MOSFET são realizadas recorrendo aos circuitos apresentados nas figuras 2.12, 2.13 e 2.14. Como resultado dessa caracterização obtêm-se as curvas representadas nas figuras 3.23-3.32.

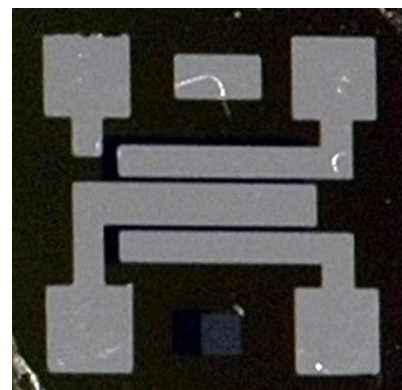


Figura 3.23: Fotografia de um MOSFET (tamanho real: 1 × 1 cm).

3.4.3.1. MOSFET LCS54

Na figura 3.23 apresentam-se as curvas características dos díodos fonte/substrato e dreno/substrato.

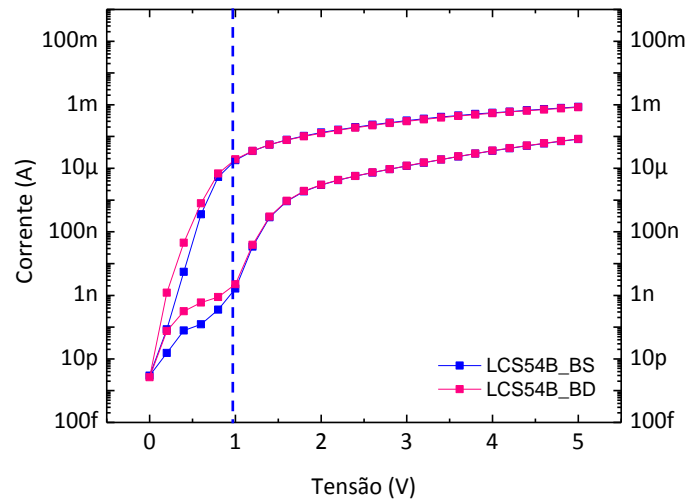


Figura 3.24: Curvas $I(V)$ semi-log da junção fonte/substrato e dreno/substrato da amostra LCS54.

As junções obtidas na produção do MOSFET LCS54 (figura 3.23), fonte-substrato (BS) e dreno-substrato (BD) apresentam uma razão de rectificação, $I(1V)/I(-1V)$, de $2,2 \times 10^5$. No entanto, a razão de rectificação $I(5V)/I(-5V)$ é de $0,9 \times 10^1$. Verifica-se assim que ocorre uma diminuição da razão de rectificação para tensões superiores. Esta poderá ser causada por três mecanismos concorrentes: i) Uma resistência série grande que limita a passagem de correntes (directas) elevadas, como consequência da baixa espessura dos contactos metálicos (1500 Å); ii) Uma área demasiado reduzida do contacto ao substrato (0,16 mm²), uma vez que este contacto foi pensado apenas para polarizar o substrato e não para extrair correntes (directas) elevadas; iii) O comportamento da curva $I(V)$ em regime de polarização inversa apresenta uma anomalia acima de $|1V|$ - um aumento brusco de 3 ordens de grandeza. Este problema poderá estar relacionado com os problemas reportados anteriormente (vide figuras 3.18 e 3.20) relativos a correntes de fuga importantes para polarizações inversas.

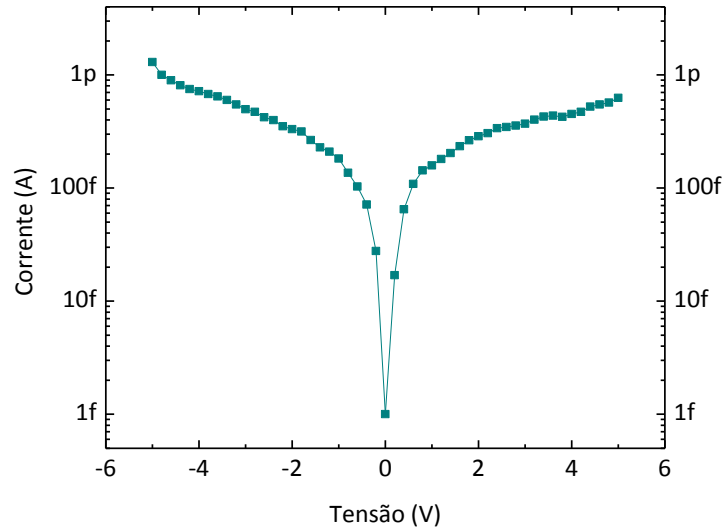


Figura 3.25: Corrente de porta da amostra LCS54.

A figura 3.24 mostra a corrente que o óxido de porta deixa passar, onde se observa que essa corrente é da ordem dos pA. Este facto demonstra que este óxido é de boa qualidade. No entanto, verificou-se que para tensões superiores a 5 V ele deixa de ser um bom isolante, apresentando tensões de ruptura muito variáveis, entre 7 V e 90V. A tensão de ruptura do óxido de silício encontra-se entre 0,08 – 0,11 V/ Å [23][24] [18], o que teoricamente indica que para espessuras de 2100 Å (óxido crescido para esta amostra) a tensão de ruptura deveria encontrar-se entre 168 V e 231 V. Este é um problema que, em princípio, não está relacionado com o novo método de difusão e a sua aplicação à produção de dispositivos, que é o fulcro deste trabalho. No entanto, deverá ser objecto de um estudo mais aprofundado no futuro, para que se determinem as causas da sua ruptura precoce e se apliquem as soluções necessárias. Ainda assim, apresentar-se-ão algumas hipóteses de trabalho na secção 3.4.3.2.

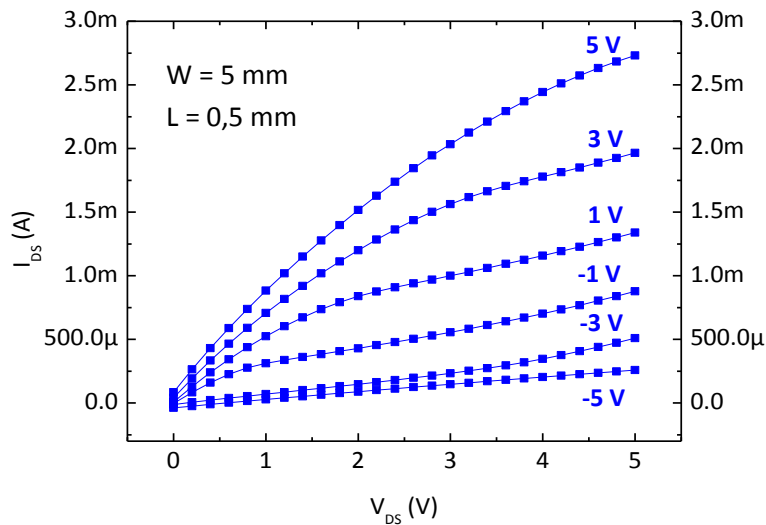


Figura 3.26: Curvas de condutância da amostra LCS54.

As curvas de saída ou de condutância (figura 3.25) apresentam um claro efeito de campo com o incremento de V_{GS} . Estas curvas foram obtidas aplicando tensões: V_{DS} de 0 a 5V e V_{GS} de -5 a 5 V com um passo de 2 V. Contudo a região de saturação das curvas não é claramente evidente o que leva a concluir que esta região está mascarada pela corrente inversa associada ao diodo dreno-substrato (ver figura 3.23). Esta corrente poderia ser subtraída a I_{DS} , corrigindo a sua influência na determinação dos parâmetros de efeito de campo (V_T e μ_{FE}). No entanto, optou-se por não se aplicar esse ajustamento. O efeito desta corrente é visível quer nas curvas de transcondutância, quer nas de condutância.

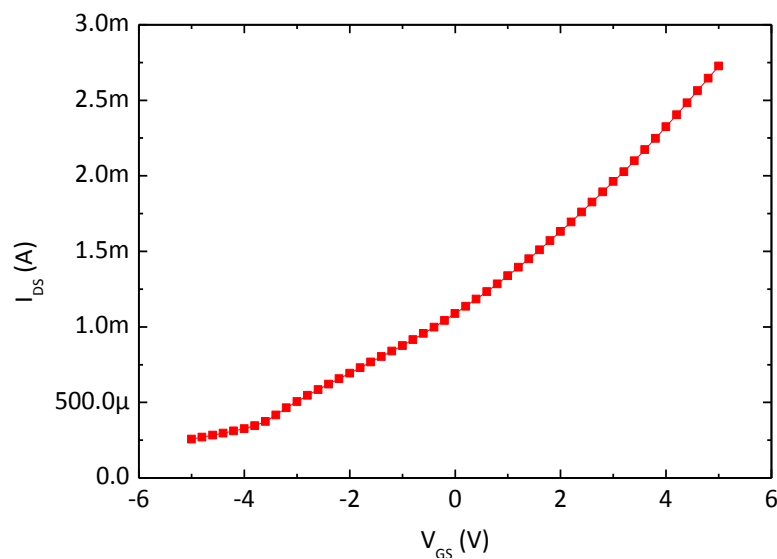


Figura 3.27: Curva de transcondutância da amostra LCS54.

A curva de transcondutância (figura 3.26) permite-nos calcular os parâmetros que se apresentam na tabela 3.10. Tendo em atenção os valores da tabela vemos que a tensão limiar é negativa o que quer dizer que o n-MOSFET se encontra em modo de depleção.

Tabela 3.10: Parâmetros do MOSFET extraídos no modo de saturação.

Amostra	V_T (V)	μ_{FE} ($\text{cm}^2/(\text{V.s})$)
LCS54B	-8,2	187,8

3.4.3.2. MOSFET LCS63

As figuras que se seguem apresentam o comportamento do MOSFET LCS63.

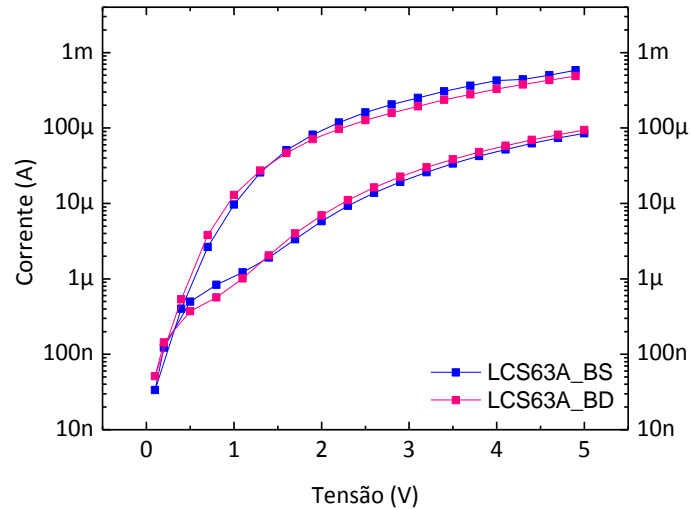


Figura 3.28: Curvas $I(V)$ da junções fonte/substrato e dreno/substrato da amostra LCS63.

A figura 3.27 mostra as junções da amostra LCS63 onde podemos observar uma razão de rectificação de $I(1V)/I(-1V)$ de $1,27 \times 10^1$ e para $I(5V)/I(-5V)$ de $0,5 \times 10^1$. Comparando com as junções da secção 3.3.2.3 a razão de rectificação diminuiu, assim como relativamente às junções da amostra LCS54 para 1V. Verificam-se correntes directas baixas, possivelmente devido a problemas já referidos anteriormente, como a espessura dos contactos e a área do contacto ao substrato. Observa-se que a corrente inversa vai aumentando gradualmente, atingindo valores de corrente da ordem dos 100 μA .

Foi também medida a corrente de porta entre -5 a 5 V, que apresenta valores da ordem dos pA. No entanto para tensões superiores a 10 V o óxido entra em ruptura deixando passar correntes da ordem dos mA.

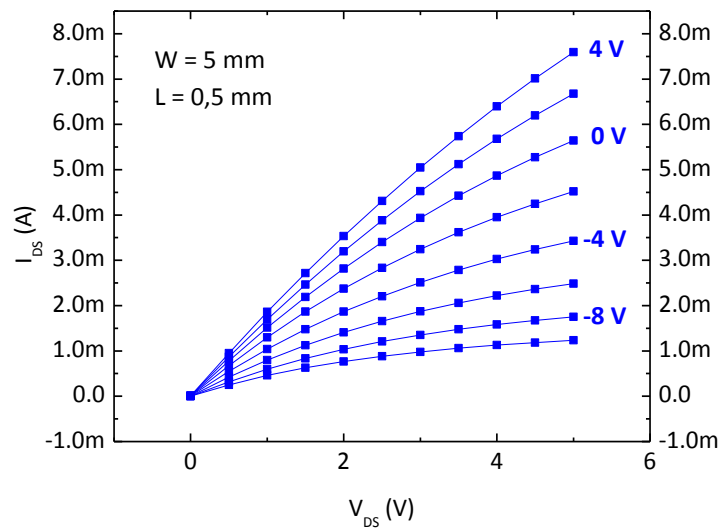


Figura 3.29: Curvas de condutância da amostra LCS63.

A figura 3.28 apresenta as curvas de saída do MOSFET LCS63 para uma tensão V_{DS} entre 0 e 5 V e V_{GS} entre -10 e 4 V com um passo de 2 V. Com o incremento de V_{GS} vemos que existe algum efeito de campo. Não é evidente a região de saturação, o que leva a concluir que esta acontecerá para tensões V_{DS} superiores.

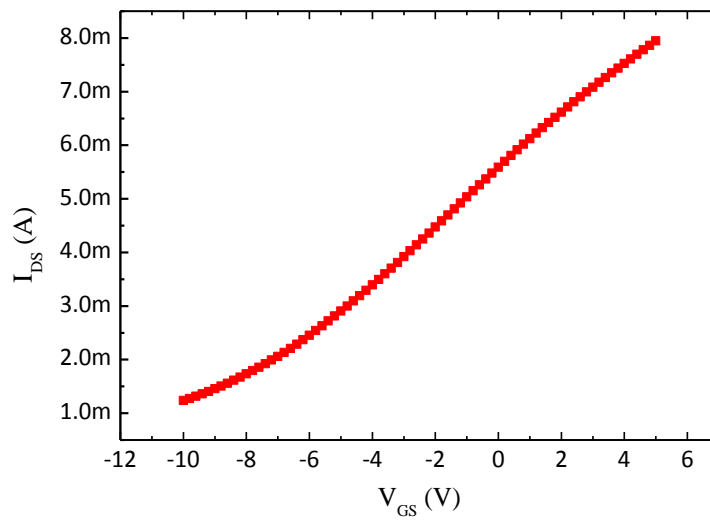


Figura 3.30: Curva de transcondutância da amostra LCS63.

Tabela 3.11: Parâmetros do MOSFET LCS63 extraídos no modo linear.

Amostra	V_T (V)	μ_{FE} ($\text{cm}^2/(\text{V.s})$)
LCS63A	-12,6	673,7

A curva de transcondutância do MOSFET LCS63 é apresentada na figura 3.29. O valor de V_T é um valor superior, em módulo, ao do MOSFET LCS54 indicativo de um comportamento em modo de depleção. A mobilidade de efeito de campo é bastante superior comparativamente ao MOSFET LCS54.

Uma hipótese de trabalho que poderá justificar, quer o comportamento em depleção, quer a ruptura precoce do óxido, é a existência de cargas fixas no óxido.

Desta forma será interessante quantificar essas cargas, recorrendo à equação 1.7.

$$V_T = \phi'_{ms} + \phi_{si} - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} - \frac{Q_B}{C_{ox}}$$

Para o cálculo utilizam-se os dados:

- $\phi'_m = 3,2 \text{ V}$ [25]
- $E_g = 1,12 \text{ eV}$
- $\chi' = 3,25$
- $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14} \text{ F/m}^2$
- $\epsilon_{si} = 11,7$
- $\epsilon_{ox} = 3,9$
- $\phi_T = \frac{kT}{q} = 0,0258$
- $n_i = 1,5 \times 10^{10} \text{ at/cm}^3$
- $N_a = 3 \times 10^{15} \text{ at/cm}^3$

Assim, para calcular ϕ'_{ms} tem-se:

$$\phi_f = \phi_T \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right) = 0,0258 \ln\left(\frac{3 \times 10^{15}}{1,5 \times 10^{10}}\right) = 0,3174 \text{ V}$$

$$\phi'_s = 3,25 + \frac{1,12}{2} + 0,3174 = 4,1274 \text{ V}$$

$$\phi'_{ms} = \phi'_m - \phi'_s = 3,2 - 4,1274 = -0,9274$$

Por outro lado,

$$\phi_{si} = 2\phi_f + 6\phi_T = 2 \times 0,3174 + 6 \times 0,0258 = 0,7896 \text{ V}$$

Para calcular Q_B , tem-se pela equação 1.2 a):

$$x_{dm} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{si}\phi_{si}}{qN_a}} = \sqrt{\frac{2 \times 8,85 \times 10^{-14} \times 11,7 \times 0,7896}{1,6 \times 10^{-19} \times 3 \times 10^{15}}} = 0,5837 \mu m$$

Então,

$$\begin{aligned} Q_B &= -qN_ax_{dm} = -1,6 \times 10^{-19} \times 3 \times 10^{15} \times 0,5837 \times 10^{-4} \\ &= -2,8 \times 10^{-8} C/cm^2 \end{aligned}$$

C_{ox} é dado por,

$$C_{ox} = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_{ox}}{d_{ox}} = \frac{8,85 \times 10^{-14} \times 3,9}{2,5 \times 10^{-5}} = 1,4 \times 10^{-8} F/cm^2$$

Considerando $V_T = -12,62$ (tabela 3.11), tem-se:

$$-12,62 = -0,9174 + 0,7896 - \frac{-2,8 \times 10^{-8}}{1,4 \times 10^{-8}} - \frac{Q_{ox}}{1,4 \times 10^{-8}} \Rightarrow Q_{ox} = 203 nC/cm^2$$

Pelos cálculos efectuados conclui-se que o valor da carga presente no óxido é $203 nC/cm^2$ valor muito acima dos valores encontrados na literatura $\sim 1,6 nC/cm^2$ [18]. Este facto poderá também levar a uma ruptura precoce do SiO_2 , através do mecanismo de percolação de corrente entre cargas adjacentes [26].

A curvas de condutância e de transcondutância, bem como o valor de V_T , evidenciam o comportamento em modo de deplecção dos MOSFETs: o valor de V_T negativo, e o facto de $I_{DS} \neq 0$ para $V_{GS} = 0$, são indicativos desse modo. Assim sendo, e considerando também os problemas apresentados pelas junções em polarização inversa forte, anteriormente discutidos, é provável a existência de uma contaminação com dopante na zona do canal, exodifundido pelas regiões de fonte e dreno, durante o processamento a alta temperatura.

Desta forma, o canal seria pré-implementado por difusão, mas de uma forma não intencional. Este fenómeno também justificaria a corrente de fuga elevada nos díodos, identificada acima, uma vez que a superfície da junção não terminaria da forma esperada e determinada pela máscara da difusão, mas ocuparia uma extensão mais vasta (ver figura 3.30), mal delimitada e cuja zona difundida (tipo n) teria uma concentração de dopante residual, cujo funcionamento só seria visível em polarizações inversas fortes.

No que diz respeito aos MOSFETs, esta possível contaminação pode ser verificada, fazendo crescer previamente um óxido de mascaramento, que também servirá como óxido de porta, antes da etapa de deposição de a-Si:H. Este óxido fará uma protecção à zona do canal, evitando a sua contaminação. Neste óxido serão então abertas janelas de difusão onde será depositado o filme de a-Si:H, mantendo o fotorresiste sobre o substrato, durante a deposição. Com o *lift-off*, o filme de a-Si:H depositado sobre o óxido seria removido, mantendo-se este intacto do ponto de vista da contaminação com dopante, podendo por isso ser utilizado como óxido de porta. Assim ao inverter-se a ordem destas etapas de produção (oxidação e pré-deposição) poderá ser testada esta hipótese.

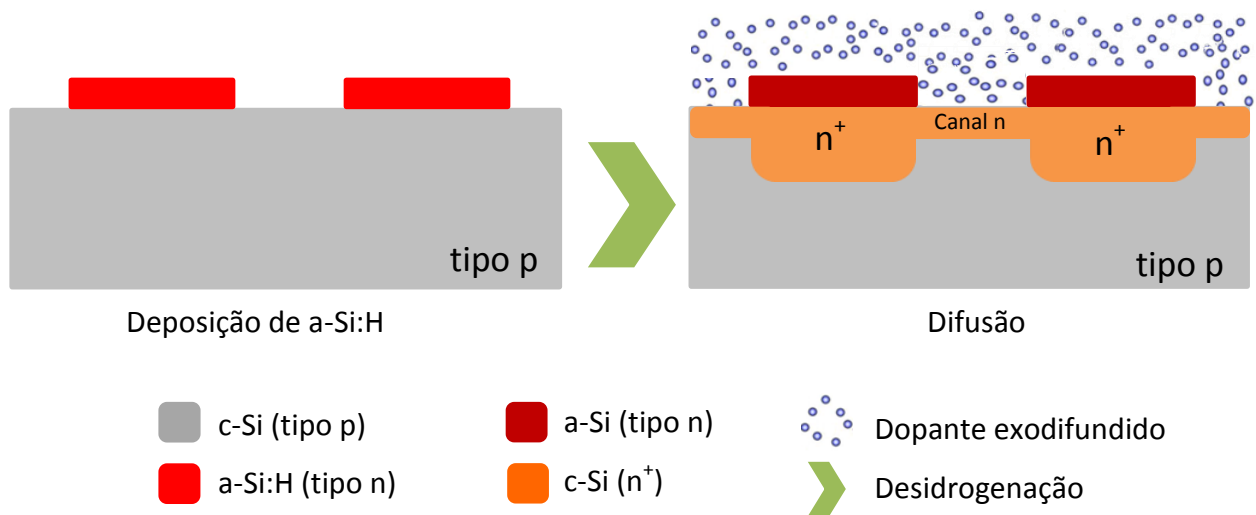


Figura 3.31: Representação da possível contaminação do canal por dopante exodifundido.

Deste modo e considerando a inversão das etapas de produção referidas e discutida anteriormente surge o MOSFET LCS64.

3.4.3.3. MOSFET LCS64

As curvas que se apresentam abaixo dizem respeito ao MOSFET LCS64, onde se inverteu as etapas de processamento, realizando uma oxidação prévia, como discutido anteriormente.

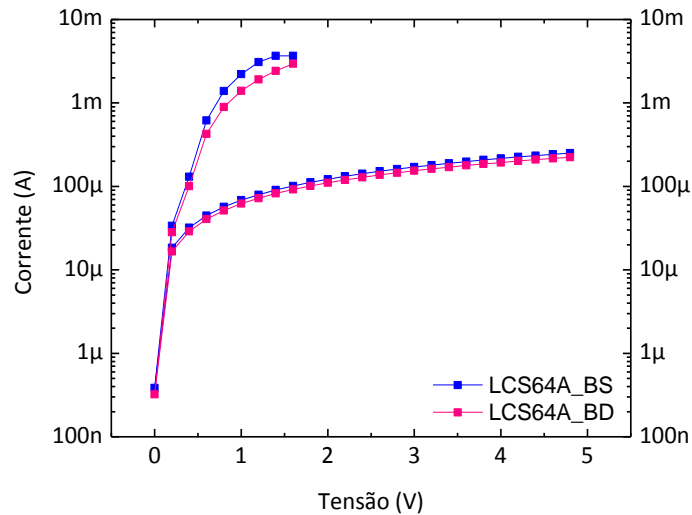


Figura 3.32: Curvas $I(V)$ semi-log das junções fonte/substrato e dreno/substrato da amostra LCS64.

Pela figura 3.31 observa-se o comportamento das junções do MOSFET LCS64 com uma razão de rectificação $I(1V)/I(-1V)$ de $4,749 \times 10^1$. No entanto, para tensões superiores (cerca de 2 V) não foi possível obter essa razão devido ao electrómetro utilizado nesta medida (Keithley 617) ter uma fonte de tensão interna com uma capacidade de corrente limitada a 3 mA. Esta inversão parece não ter melhorado o comportamento das junções no que diz respeito às correntes inversas, uma vez que se mantêm elevadas (200 – 250 μA).

Analisa-se também a corrente de *gate* aplicando tensões de -20 a 20 V, que é da ordem de alguns μA. Pelos testes realizados ao óxido verifica-se que para tensões superiores a 20 V este vai perdendo gradualmente a sua capacidade de isolamento.

A figura 3.32 apresenta as curvas de saída da amostra LCS64. Estas foram traçadas para V_{DS} entre 0 e 15 V e V_{GS} de -10 a 5 V com um passo de 5 V. As curvas apresentam claramente as regiões linear e de saturação. A região de corte não foi atingida para $V_{GS} = -15$ V.

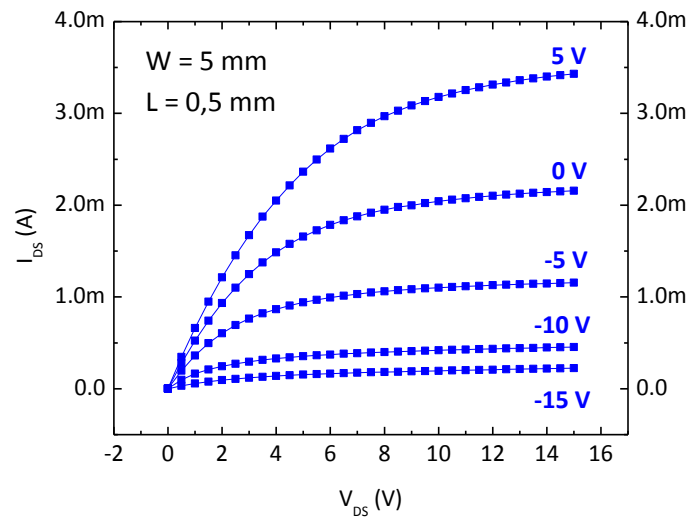


Figura 3.33: Curvas de condutância da amostra LCS64.

A curva de transcondutância (figura 3.33) permite verificar o comportamento em deplecção do MOSFET, visto para $V_{GS} = 0$, $I_{DS} = 2$ mA bem como, o valor negativo de V_T .

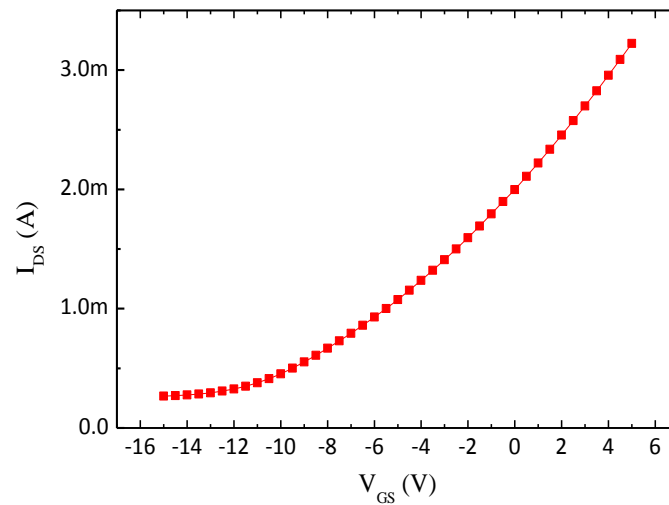


Figura 3.34: Curva de transcondutância da amostra LCS64.

Tabela 3.12: Parâmetros do MOSFET LCS64 extraídos no modo de saturação.

Amostra	V_{th} (V)	μ_{FE} ($cm^2/(V.s)$)
LCS64A	-16,2	209,0

O facto de o MOSFET se encontrar em deplecção, vem infirmar a suspeita de contaminação apresentada anteriormente apesar da inversão das etapas de produção.

A tabela 3.13 apresenta os valores dos parâmetros dos três MOSFETs produzidos e onde se observa a variação crescente de V_T (em módulo) e a variação de μ_{FE} para os diferentes dispositivos.

Tabela 3.13: Resumos dos parâmetros dos MOSFETs produzidos.

MOSFET	<i>LCS54</i>	<i>LCS63</i>	<i>LCS64</i>
Modo	Saturação	Linear	Saturação
V_T (V)	-8,2	-12,6	-16,2
μ_{FE} (cm²/(V.s))	187,8	673,7	209,0

Todos os dispositivos produzidos apresentam um comportamento em modo de depleção.

No que diz respeito às junções SD e BD dos MOSFETs, todas apresentaram razão de rectificação de cerca de uma década, bem como correntes directas baixas e inversas relativamente elevadas. O facto das correntes directas serem baixas pode ser explicado pela baixa espessura dos contactos metálicos e a área de contacto ao substrato ser bastante pequena, o que diminui a razão de rectificação.

As correntes inversas elevadas podem ser devido a i) correntes de fuga superficiais na interface entre o substrato e o óxido - zona terminal da superfície de junção – devido a passivação deficiente e ii) correntes de fuga na região de carga espacial, devido a eventuais contaminações, sobretudo nas zonas de encurvamento da superfície da junção, onde o campo eléctrico é maior (efeito de ponta).

A mobilidade de efeito de campo não apresenta um comportamento coerente. Os MOSFETs LCS54 e LCS64, apresentam diferenças significativas no seu processamento, do primeiro para o segundo, respectivamente, como i) limpeza mais rigorosa (RCA 1 e RCA 2), ii) profundidade de junção maior, iii) oxidação seca adicional, e iv) inversão das etapas de produção. No entanto, apresentam mobilidades equivalentes. O MOSFET LCS63 apresenta uma mobilidade bastante elevada, pelo facto de ter sido medido no modo linear.

Em todos os MOSFETs produzidos foi evidente a ruptura do óxido de um forma precoce. Este comportamento poderá estar relacionado com a presença de i) microdefeitos nas máscaras para litografia de abertura de contactos (embora não detectados), possibilitando a penetração da luz e consequentemente da solução de

ecthing do SiO_2 , ii) falta de compacidade do óxido e iii) fenómenos de percolação de corrente através de contaminações iónicas.

Os defeitos existentes no óxido – armadilhas – são usalmente neutros, no entanto quando perto do metal tornam-se carregados negativamente e perto do substrato tornam-se carregados positivamente [27]. Assim sendo, estas armadilhas poderão induzir um canal antes da aplicação de qualquer tensão V_G e poderão também justificar a ruptura precoce do óxido, devido a fenómenos de percolação uma vez que criam um caminho de condução.

Como evolução futura deste estudo, propõe-se a substituição do dieléctrico do MOSFET recorrendo à deposição de nitreto de silício (a-SiN_x) por PECVD, uma vez que este dieléctrico é frequentemente depositado no laboratório [28]. Apesar deste isolante não fazer uma interface com o silício tão boa como o SiO_2 térmico, esta tentativa teria o mérito de confirmar se o comportamento de depleção do dispositivo está a ser ou não influenciado pelo SiO_2 .

A melhoria das propriedades da interface SiO_2/Si , passa também pelo recozimento com fluxo de azoto misturado com hidrogénio, numa razão 95:5% (gás verde) [18]. Dessa forma teria sido conveniente que os recozimentos dos contactos até agora efectuados tivessem a presença de hidrogénio, não só para evitar a oxidação do alumínio, como para melhorar as propriedades do óxido.

Por outro lado a caracterização mais detalha do óxido nas vertentes estrutural e química (em profundidade) pode clarificar alguns pontos. Outra análise, a termografia, onde a aplicação de um sinal eléctrico numa gate com problemas de curto-circuito, provocaria um aquecimento local que seria visível na imagem termografica através da diferença de cores. Desta forma seria possível localizar os pontos de fuga da corrente na superfície da amostra e investigar microscopicamente qual o problema.

4. Conclusões e Perspectivas Futuras

Neste trabalho pretendeu-se produzir transístores de efeito de campo do tipo n-MOSFET, introduzindo uma etapa de produção inovadora. A etapa consiste na deposição de um filme fino de a-Si:H altamente dopado do tipo oposto ao da bolacha, que funcionará como fonte de dopante. Este filme foi depositado pela técnica de PECVD, a baixa temperatura (70 °C).

Numa primeira fase, pretendeu-se estudar o filme fino de a-Si:H. Este estudo foi feito por FTIR, DRX e SEM. Estudou-se o filme *as-deposited* por forma a verificar a sua percentagem de hidrogénio e o seu modo de ligação e ainda a sua concentração de dopante. Os resultados mostraram uma concentração de hidrogénio entre 28,6% (medidos através dos modos vibracionais *wagging* dos grupos SiH_x) e 45% (medidos através dos modos vibracionais *stretching* dos grupos Si-H e SiH₂). Esta discrepância entre os valores medidos pelos dois modos foi mais frequente nestas amostras que em amostras depositadas a mais altas temperaturas, onde a coerência das medidas originava uma diferença inferior a 2%. Atendendo aos elevados valores da concentração de hidrogénio obtida, a introdução da etapa inovadora na produção de junções requereu uma cuidadosa fase de desidrogenação. Após a desidrogenação caracterizaram-se novamente os filmes por FTIR, por forma a verificar que estes libertaram todo o hidrogénio, o que confirmado. Por DRX verificou-se que após a fase de desidrogenação, já existe uma pequena nucleação de cristalitos, também denunciada por SEM, no filme que anteriormente era amorfo. Segue-se a etapa de difusão – penetração de dopante. Pela técnica de DRX verificou-se a recristalização deste filme novamente confirmada por SEM.

Através das análises SIMS foi ainda possível o estudo da dose presente no filme *as-deposited*, bem como do filme após difusão de dopante. Conclui-se que da dose presente no filme após deposição apenas cerca de 30% do dopante migra do a-Si para o c-Si. Conhecida a resistência-folha da amostra, $R_s = 31,92 \Omega/\text{sq}$, foi ainda possível a determinação da fracção de átomos de dopante electricamente activos. Assim conclui-se que 87% dos átomos dopantes que foram difundidos estão electricamente activos.

Um objectivo intermédio foi a produção de junções n+/p, uma vez que estas são parte integrante do transístor. O estudo das junções pretendeu alcançar as condições óptimas de processamento tendo em conta a nova etapa introduzida.

Estudou-se então a relação da concentração de dopante à superfície das junções com a percentagem de gás dopante (fosfina) introduzido durante a deposição do filme de a-Si:H. E consequentemente, obteve-se a correlação entre percentagem de gás dopante a concentração inicial na fase sólida. Fez-se variar a percentagem de

fosfina com um passo logarítmico entre 0,025 e 2,5%. Deste estudo conclui-se que a melhor amostra obtida foi processada nas condições de 2h a 1000 °C para $[PH_3] = 1,5\%$ com os seguintes parâmetros: razão de rectificação, $I(1V)/I(-1V)$, $R_{ON/OFF} = 2,09 \times 10^2$, tensão limiar, $V_{th} = 0,52$ V e factor de qualidade, $\eta = 1,84$. Conclui-se também que as amostras com menor dose de dopante à partida, apresentam melhores características para junções mais rasas e amostras com maiores doses nos filmes pré-depositados, apresentam os melhores resultados para junções com maior profundidade de junção.

Um estudo complementar de junções (nas condições da melhor amostra) também foi realizado. O objectivo foi obter interfaces Si/SiO₂ de boa qualidade para optimização das junções pn e evitar possíveis correntes de fuga na interface óxido/substrato. Para as junções produzidas nestas condições obtiveram-se valores de razão de rectificação, $I(1V)/I(-1V)$, $R_{ON/OFF} = 1,3 \times 10^3$, com uma tensão limiar, $V_{th} = 0,51$ V e um factor de qualidade, $\eta = 2,43$.

Os transístores de efeito de campo produzidos são transístores com estrutura metal-óxido-semicondutor – MOSFET de canal n. Os n-MOS apresentam um comportamento de deplecção com os seguintes parâmetros: Tensão limiar, V_T , entre -8,2 e -16,2 V e mobilidade de efeito de campo, μ_{FE} , entre 187 e 673,7 cm²/(V.s).

Colocaram-se várias hipóteses para explicar o funcionamento dos MOSFETs em deplecção, nomeadamente uma eventual contaminação do canal por dopante exodifundido. Na tentativa de averiguar essa hipótese, realizou-se a produção de um MOSFET onde se inverteram as etapas de processamento, iniciando-se a produção com uma oxidação para mascaramento. Essa hipótese foi infirmada com o comportamento em deplecção do MOSFET LCS 64 com $V_T = -16,2$ V e $\mu_{FE} = 209$ cm²/(V.s).

Uma outra hipótese está relacionada com a qualidade do óxido de silício e a presença de eventuais contaminantes que justifiquem, quer a sua ruptura precoce, quer o comportamento do MOSFET, em deplecção.

Uma forma de testar esta hipótese seria a substituição do óxido por um outro dieléctrico. A deposição de nitreto de silício, por PECVD seria a escolha mais natural, uma vez que a sua produção já é dominada no laboratório, por forma a substituir o óxido de porta e analisar o comportamento do dispositivo.

Seria ainda interessante uma análise estrutural e química do óxido, em profundidade, por forma verificar contaminações químicas e defeitos no óxido

5. Referências bibliográficas

- [1] W. Smith, *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*, 3ª Edição, Mc-GRAW-HILL, 1998.
- [2] Diodo CURVA.jpg - Wikimedia Commons, [Online]. Available: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diodo_CURVA.jpg. [Accessed: 28-Feb-2014].
- [3] R. Enderlein, *Microelectrônica Uma Introdução ao Universo dos Microchips, seu Funcionamento, Fabricação e Aplicações*. Edusp, 1992, 64–67.
- [4] World Leader in High Performance Signal, Chapter 8: Transistors [Analog Devices Wiki], [Online]. Available: <http://wiki.analog.com/university/courses/electronics/text/chapter-8>. [Accessed: 25-May-2014].
- [5] D. G. Schlom, S. Guha, and S. Datta, *MRS Bulletin*, **33** (11) (2008), 1017.
- [6] G. Lavareda, *Análise das características eléctricas de um transistor*, Guiões dos trabalhos práticos de semicondutores, DCM-FCT/UNL, 2009.
- [7] R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H. F. Sterling, *J. Electrochem*, **116** (1969), 77–81.
- [8] S. KUNGLER, Amorphous semiconductors PowerPoint presentation, [Online]. Available: http://www.powershow.com/view1/17ee69-ZDc1Z/Amorphous_semiconductors_powerpoint_ppt_presentation. [Accessed: 23-Jan-2014].
- [9] M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B*, **16** (1977), 3556–3558.
- [10] T. P. Mateus, *Optimização do Processo de Fabrico de Painéis Fotovoltaicos de Silício Amorfo*, MSc Thesis, FCT-UNL, 2010.
- [11] C. Carvalho, *Deposição de filmes finos de silício amorfo hidrogenado por sputtering reativo*, MSc Thesis, Universidade de São Paulo, 2010.
- [12] GNMD - Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), Acetatos da disciplina: Microelectrónica, Revisão: Processo em Microelectrónica, [Online]. Available: http://gnmd.webgrupos.com.br/arquivo_disciplinas_download/1-1-Revisao-Microeletronica-2a-Aula-1.pdf. [Accessed: 02-Mar-2014]
- [13] IPCI - Internet-based Performance Centred Instruction, Curso tecnológico de dispositivos microelectrónicos, [Online]. Available:

- http://81.161.252.57/ipci/courses/technology/inde_403.htm. [Accessed: 26-Feb-2014].
- [14] H. Águas, *Dispositivos de estrutura metal-isolante-semicondutor-MIS: Aplicação a sensores de posição de silício amorfo*, PhD Thesis, FCT-UNL, 2005.
 - [15] M. Vieira, *Optoelectrónica no silício amorfo hidrogenado*, PhD Thesis, FCT-UNL, 1993.
 - [16] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, and N. M. Maley, *Phys. Rev.*, **45** (23) (1992), 13367–13376.
 - [17] U. Kroll, J. Meier, A. Shah, Mikhailov, and J. Weber, *J. Appl. Phys.*, **80** (9) (1996), 4971–4975.
 - [18] G. S. May and S. M. Sze, *Fundamentals of Semiconductor Fabrication*, Wiley, 2003.
 - [19] A. Velozo, *Crystalline Silicon Photovoltaic Solar Cells using Amorphous Silicon as Dopant Source*, MSc Thesis, Instituto Superior Técnico, 2012.
 - [20] J. Durán, G. Venier, and R. Weht, *Sol. Cells*, **31** (6) (1991), 497–503.
 - [21] N. Stem and M. Cid, *Materials Research*, **4** (2) (2001), 143–148.
 - [22] R. Legtenberg, H. Jansen, M. de Moer, and M. Elwenspoek, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (6) (1995), 2020–2027.
 - [23] Oxide Breakdown, [Online]. Available: <http://www.siliconfareast.com/oxidebreakdown.htm>. [Accessed: 27-Mar-2014].
 - [24] B. El-Kareh, *Fundamentals of Semiconductor Processing Technologies*, Kluwer Academic Publishers, 1995, p. 50.
 - [25] E. S. Yang, *Microelectronic Devices*, Mc-GRAW-HILL, 1988.
 - [26] M. A. Alam, S. Member, B. E. Weir, and P. J. Silverman, *IEEE Trans. Electron Devices*, **49** (2) (2002), 232–238.
 - [27] N. Azizi and P. Yiannacouras, *Gate Oxide Breakdown*, University of Texas, [Online]. Available: https://mixsignal.files.wordpress.com/2013/04/gate_oxide_breakdown.pdf. [Accessed: 20-05-2014]
 - [28] G. Lavareda, P. Parreira, J. Valente, F. T. Nunes, A. Amaral, and C. Nunes de Carvalho, *J. Non. Cryst. Solids*, **356** (2010), 1392–1394.

- [29] H. Águas, Slides da disciplina *Técnicas de Caracterização e Ensaaios não Destrutivos*, 2011.
- [30] M. Costa, *Desenvolvimento de microfluídica em papel para utilização em biossensores*, MSc Thesis, FCT-UNL, 2012.
- [31] Probion Analysis, *Physical description of SIMS analysis*, [Online]. Available: <http://www.probion.fr/en/86-accueil/139-physical-description-of-sims-analysis>. [Accessed: 12-Mar-2014].
- [32] Comparison between field-effect transistors.svg - Wikimedia Commons,[Online]. Available: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Comparison_between_field-effect_transistors.svg. [Accessed: 16-Mar-2014].

6. Anexos

6.1. Técnicas de caracterização de filmes finos

6.1.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, “Fourier Transform Infrared Spectroscopy”) é uma técnica utilizada na caracterização química de materiais, como por exemplo o estudo dos modos de ligação presentes numa amostra. Assim, esta técnica permite a identificação de todos os tipos de compostos orgânicos e também de muitos inorgânicos. Como tal, permitir-nos-á determinar a composição e ligação molecular de filmes finos.

Esta técnica induz uma alteração no estado vibracional das ligações covalentes devido a estas absorverem a radiação infravermelha, sendo essa absorção quantificada. Esta intensidade pode ser apresentada sobre a forma de transmitância ou de absorvância da amostra.

A técnica de FTIR permite obter uma rápida informação sobre os elementos e ligações químicas presentes na amostra. A tabela 6.1 mostra os picos característicos do a-Si:H, bem como o modo de ligação.

Tabela 6.1: Picos mais típicos em filmes de a-Si:H intrínseco [29].

ω (cm ⁻¹)	640	840 - 890	2000	2100
Modo	<i>Wag</i>	<i>Bend</i>	<i>Stretch</i>	
Ligação	SiH, SiH ₂ , SiH ₃	SiH ₂ , SiH ₃	SiH	SiH ₂

A quantificação utilizada neste trabalho, para as medidas da concentração de hidrogénio utilizou o método desenvolvido por Langford *et al* [16].

6.1.2. Difracção de Raio-X

A técnica de difracção de Raio-X (DRX) é uma técnica não destrutiva, que permite obter informação sobre a estrutura cristalográfica do material, nomeadamente identificar se o material em análise possui fases cristalinas ou é amorfo. Possibilita ainda conhecer a orientação cristalográfica preferencial e o tamanho médio dos cristalitos. Para analisar os resultados obtidos será necessário ter em conta a Lei de Bragg (equação 6.1), que nos dá a relação entre as posições angulares dos feixes difractados, bem como a equação de Scherrer (equação 6.2), que relaciona o tamanho das partículas.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (6.1)$$

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.2)$$

sendo,

n: inteiro (normalmente $n = 1$),

λ : comprimento de onda da radiação incidente,

d: distância entre planos atômicos,

θ : ângulo de incidência em relação ao plano considerado,

τ : tamanho do cristalito,

K: coeficiente de forma,

β : largura do pico a meia altura.

6.1.3. *Microscopia electrónica de varrimento*

A microscopia electrónica permite recolher informação morfológica sobre o material, através da interação entre um feixe de electrões altamente energético e a amostra. O microscópio electrónico de varrimento (SEM – “Scanning Electron Microscopy”) realiza um varrimento da superfície da amostra onde faz incidir um feixe de electrões. Estes electrões interagem com a amostra causando a emissão de electrões e fotões da superfície. Os electrões emitidos são detectados e a cada ponto onde incide o feixe é feita a correspondência a um ponto de um tubo de raios catódicos. Na imagem criada, cada coordenada bidimensional corresponde à mesma coordenada bidimensional da amostra.

Esta técnica permite grandes ampliações pois o comprimento de onda do feixe ($\lambda=0,012 \text{ nm}$) é muito inferior ao dos fotões da luz visível ($400 \text{ nm} < \lambda_{\text{visível}} < 700 \text{ nm}$) [30]. O contraste da imagem depende de vários factores. No entanto, o factor que mais influencia o contraste é a topografia da superfície.

6.1.4. *Espectroscopia de massa por iões secundários*

A espectroscopia de massa por iões secundários é uma técnica que permite a detecção de elementos químicos para concentrações superiores a 10^{12} at/cm^2 , bem como, o perfil atómico em profundidade da amostra em estudo. A análise consiste na incidência de um feixe (feixe primário), focado, de iões acelerados que embatem na amostra. Estes atingem com uma energia que varia tipicamente de 500 eV a 15keV

[31]. Os iões primários de O^+ , Ar^+ ou Cs^+ geram diferentes fenómenos na superfície da amostra (figura 6.1), em particular ocorre a ejeção de átomos. Consequentemente, este feixe origina uma reentrância na superfície.

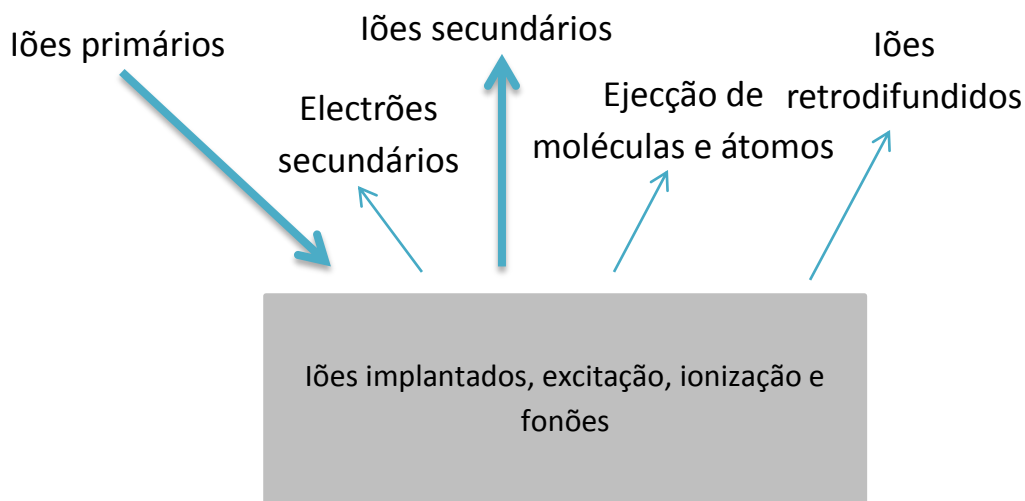


Figura 6.1: Reacções geradas na amostra devido a incidência de iões primários.

Os iões secundários são átomos ionizados que são ejectados pela amostra. Estes iões secundários permitem medir a concentração de uma determinada espécie atómica. Entre o eléctrodo de extracção e a amostra é aplicada uma tensão positiva ou negativa, extraíndo iões secundários positivos ou negativos, respectivamente.

Todas as análises de SIMS utilizadas neste trabalho foram feitas ao abrigo do projecto PTDC/EEA-ELC/108882/2008, pela empresa francesa Probion Analysis.

6.2. Determinação dos tempos de oxidação para remoção da camada pré-depositada

Sabendo que o filme de silício amorfo tem uma espessura de $\approx 500 \text{ \AA}$, então para oxidar essa espessura temos,

$$\text{Espessura de } SiO_2 = \frac{500}{0,46} = 1087 \text{ \AA}$$

Para calcular o tempo necessário de modo a obter a espessura de óxido calculada, é necessário calcular as constantes da oxidação (A e B), recorrendo a tabela 1.3 e à equação 1.20 e sabendo que a difusão, que ocorre simultaneamente, dura 1h a 900°C :

$$B = 386 \times \exp\left(\frac{-0,78}{8,617 \times 10^{-5} \times 1173}\right) = 0,1719 \mu m^2/h$$

A equação 1.21 dá-nos que,

$$\frac{B}{A} = 9,70 \times 10^7 \times \exp\left(\frac{-2,05}{8,617 \times 10^{-5} \times 1173}\right) = 0,1509 \mu m/h$$

Pela equação 1.22 temos,

$$A = \frac{0,1719}{0,1509} = 1,1384 \mu m$$

Através da equação 1.19 sai que,

$$d_{ox}^2 + Ad_{ox} = B(t + \tau)$$

Tendo em conta que esta é a primeira oxidação e não existe nenhum óxido, então $\tau = 0$. Assim, podemos então calcular o tempo necessário para a espessura pretendida,

$$t = \frac{d_{ox}^2 + Ad_{ox}}{B} = \frac{0,1087^2 + (1,1384 \times 0,1087)}{0,1719} = 0,7886 h \cong 47 min$$

Analogamente o caso da difusão a 1000 °C durante 2 h, durante a qual se pretende oxidar a mesma espessura de silício, o tempo que deve durar a oxidação (feita em simultâneo) é, recorrendo às constantes da tabela 1.3 :

$$t = \frac{d_{ox}^2 + Ad_{ox}}{B} = \frac{0,1087^2 + (0,4236 \times 0,1087)}{0,3155} = 0,183 h \cong 11 min$$

6.3. Factor de correcção FPP

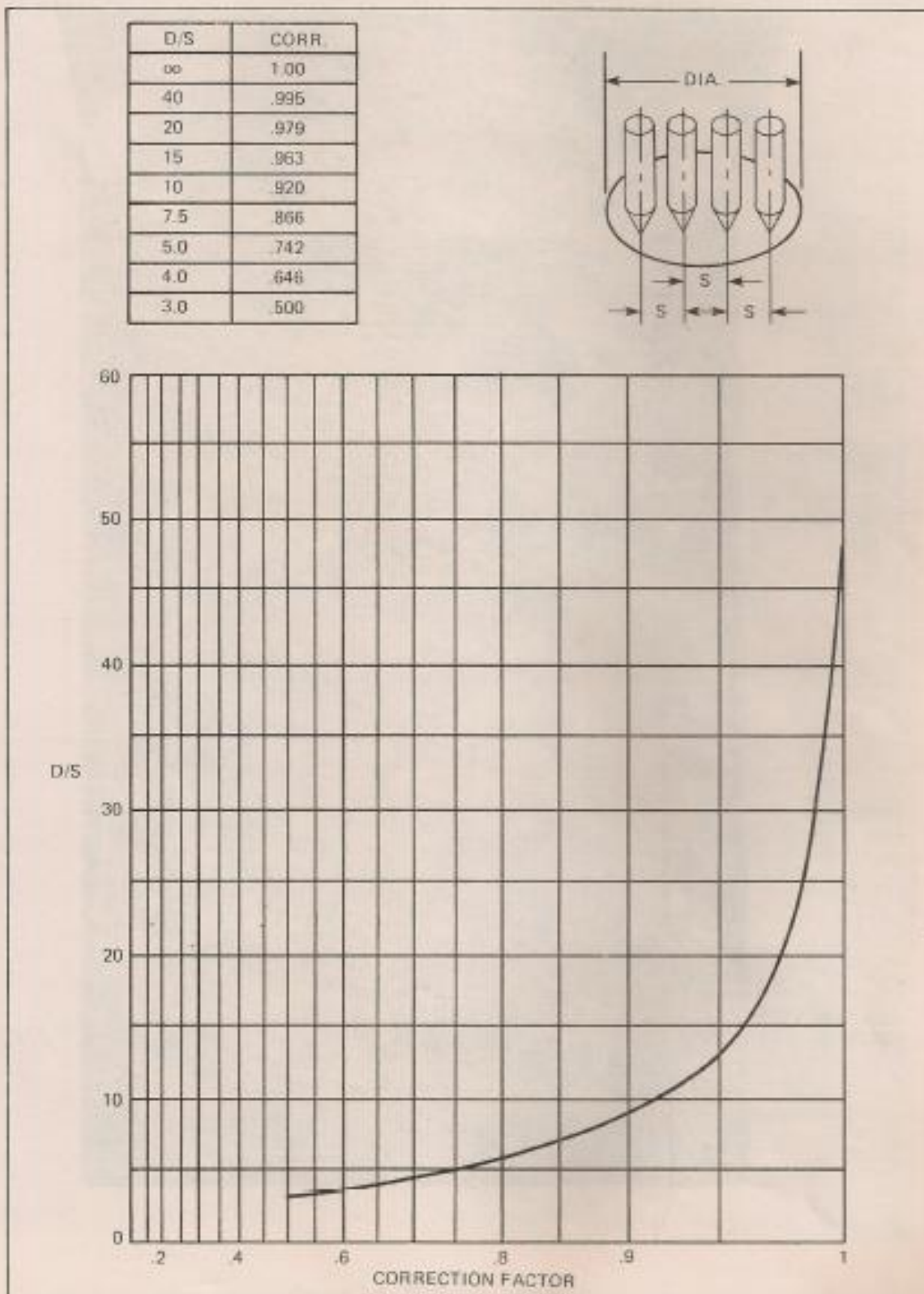


Figure 3-2. Geometry Corrections